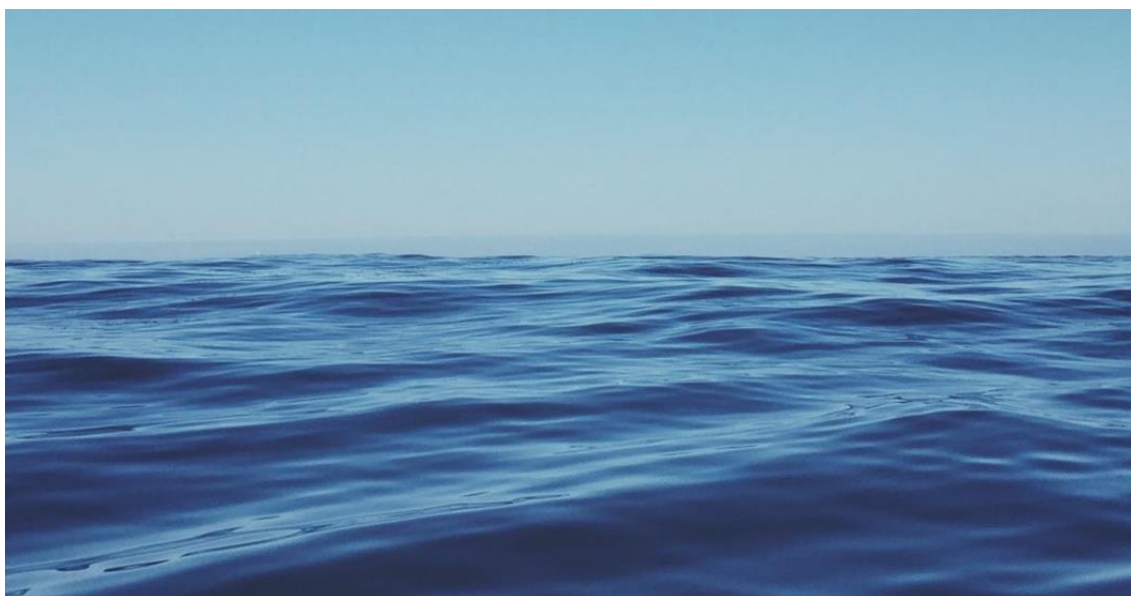


**FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES**

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA**

**Máster Interuniversitario de Oceanografía**



**Variabilidad espacio-temporal de metales traza en el golfo de  
Cádiz y el mar de Alborán y su transporte a través del  
estrecho de Gibraltar**

Presentado por

**M<sup>a</sup> Andrea Orihuela García**

Puerto Real, 27 de enero de 2021



Dña. Irene Laiz Alonso, Profesora Ayudante Doctor del Dpto de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz

y Dña Marina Bolado Penagos, Profesora Sustituta Interina del Dpto de Física Aplicada de la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales de la Universidad de Cádiz.

HACEN CONSTAR,

Que el trabajo recogido en la Tesis de Master, titulada: "**Variabilidad espacio-temporal de metales traza en el golfo de Cádiz y el mar de Alborán y su transporte a través del estrecho de Gibraltar**" presentada por el/la alumno/a: M<sup>a</sup> Andrea Orihuela García, ha sido realizada bajo nuestra dirección.

Considerando que resume su trabajo de investigación y que reúne todos los requisitos legales, autorizamos su presentación y defensa para la obtención del Máster de Oceanografía por la Universidad de Cádiz.

En Puerto Real, 27 de enero de 2021



Fdo: Irene Laiz Alonso



Fdo: Marina Bolado Penagos



Los datos analizados en el presente Trabajo Fin de Máster, han sido tomados en el marco de los siguientes proyectos de investigación: (i) proyecto de la convocatoria del Programa Estatal de I+D+i, MEGAN “*Conexión entre patrones hidrodinámicos de meso y submesoescala entre el golfo de Cádiz y el mar de Alborán*” (CTM2013-49048-C2-2-R), universidad de Cádiz; (ii) proyecto de la convocatoria del Programa Estatal de I+D+i, MEGOCA “*Estudio del contenido de metales traza en el golfo de Cádiz: Influencia de los ríos Guadiana, Tinto, Odiel y Guadalquivir*” (CTM2014-59244-C3-3- R), ICMAN-CSIC y, (iii) proyecto STOCA “*Series Temporales de datos Oceanográficos en el Golfo de Cádiz*”, IEO-Cádiz.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mis tutoras, Marina Bolado Penagos e Irene Laiz Alonso, por todo lo que me enseñáis, por la paciencia y por el apoyo y los consejos, tanto académicos como personales, que me habéis dado. Este año he aprendido más que en toda mi vida. Gracias también, por las videollamadas de dos horas y media, por leeros mis tochos repetitivos y ayudarme a expresarme, y por las correcciones de última hora, sois el mejor ejemplo de trabajo y motivación.

Agradecer a los proyectos MEGAN, MEGOCA y STOCA por la cesión de los datos analizados en este trabajo.

También quiero agradecer a todas mis amigas y amigos del máster y de la carrera, y a todas las personas que incluso estando cada cual más lejos me han apoyado, me han preguntado por el TFM, y se han preocupado por mí. En especial, quería darle las gracias a Irene por los desayunos del CASEM que no nos hemos tomado este año, a Marina y a Miren por ayudarme, apoyarme, animarme, cuidarme y escuchar mis audiolibros, y a Eva, Natalia y Carla por ser las hadas madrinas del optimismo y la alegría cuando más hace falta. Estoy segura de que algún día seremos unas buenas et al.,

Con todas las cosas que han pasado entre que entregaba y no entregaba el TFM debería estar agradeciéndole, a todo el mundo. Desde a mis compis de Tilcara por interesarse por el tema y hacerme más ameno el trabajar, hasta a mi tito Jesu y mi abuela Fiti por ayudarme a recuperar los datos del ordenador (cada uno con sus métodos), cuando se me borró toda la información en Navidades, pasando por la muchacha del servicio técnico que me arregló el portátil en 10 días. En definitiva, visto lo visto, le agradezco, en general al destino por dejarme terminarlo.

Pero en realidad, a quien de verdad agradezco todo es a mi familia, gracias, papá y mamá por cuidarme, apoyarme y escucharme hablar de metales, corrientes y vientos, aunque no manejeis el tema, por animarme, por ayudarme a mantener la calma y por asegurarnos de que en casa nunca falte chocolate negro, frutos secos y plátano. Y, por último, quiero agradecer a mis hermanis; Margarita, Nene, y al sobrino perruno más bueno del mundo, Levante, muchísimas gracias por cuidarme, soportarme, apoyarme, calmarme y alegrarme cada momento del día, sois la banda sonora de mi vida, os quiero.

## RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es estudiar la variabilidad en la distribución de metales traza en superficie entre el golfo de Cádiz y el mar de Alborán a través del estrecho de Gibraltar, con el fin de determinar si los cambios en el esquema de circulación superficial de la zona de estudio, provocados por el forzamiento del viento, podrían afectar a dicha distribución, favoreciendo o impidiendo el transporte de metales traza hacia el mar de Alborán.

Para ello se ha estudiado la distribución de la concentración de distintos metales traza en superficie, obtenidas en diferentes campañas oceanográficas, así como de la temperatura, salinidad y concentración de fluorescencia y nutrientes. Para analizar el efecto de la variabilidad de la concentración de metales en la productividad, se ha estudiado la relación entre metales y fluorescencia. Dicha productividad ha sido también evaluada con imágenes de satélite de concentración de clorofila-*a*. Además, se ha estudiado la variabilidad de la circulación superficial con respecto al viento a 10 m, así como de otras variables hidrodinámicas, como la velocidad de la corriente superficial y la altura de la superficie del mar. Estas variables proceden de datos del reanálisis atmosférico ERA5, del modelo hidrodinámico SAMPA y del sistema de antenas de radar de alta frecuencia situado en el Estrecho.

Los resultados indican que la concentración de metales traza presenta un gradiente desde el golfo de Cádiz hasta Alborán y, desde el borde costero hacia mar adentro. Asimismo, se ha identificado que estos metales están condicionados tanto por la variabilidad atmosférica, como por la propia circulación superficial. Concretamente, están influenciados por la dinámica del área del cabo Trafalgar, que además de contribuir al transporte de material entre el golfo de Cádiz y Alborán, podría actuar como zona de retención de metales, como se deduce de los altos tiempos de residencia que presentan las masas de agua. De esta forma, en presencia de intensos y persistentes vientos de levante, que afectan a la orientación e intensidad del flujo de entrada de agua atlántica, se dificulta la conexión entre ambas regiones, provocando una disminución de metales en Alborán. Bajo estas condiciones, la concentración de metales en el noroeste de Alborán se ve modificada por la presencia de estructuras submesoescalares, pues los metales pueden quedar retenidos en ellas y ser acumulados o retirados por organismos fitoplanctónicos, provocando un aumento de la producción primaria

## ABSTRACT

The objective of the present work is to study the variability in the surface distribution of trace metals between the Gulf of Cadiz and the Alboran Sea through the Strait of Gibraltar in order to determine whether changes in the surface circulation pattern caused by wind forcing, could affect this distribution through favoring or impeding the transport of trace metals to the Alboran Sea.

The distribution of trace metal concentrations at the sea surface obtained in different oceanographic campaigns has been studied along with the distribution of temperature, salinity and the concentration of fluorescence and nutrients. In addition, the possible relationship between the presence of these metals and fluorescence has been analyzed to determine the effect that the trace metals concentration variability can have on productivity. This has also been addressed through remote sensing images of chlorophyll-*a*. Furthermore, to study the surface circulation variations related to atmospheric forcing, wind speed at 10m, and other hydrodynamic variables such as surface current velocity and sea surface height, have been used. These variables have been retrieved from the ERA5 reanalysis (ECMW, *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*), the SAMPA hydrodynamic model and the Strait of Gibraltar high frequency radar antenna system.

The results of this work indicate that the concentration of trace metals presents an offshore decreasing gradient as well as a diminishing gradient from the Gulf of Cadiz to the Alboran Sea. Likewise, it has been identified that these trace metal concentrations are conditioned by winds and ocean surface circulation variations. Specifically, they are strongly influenced by the processes associated with Cape Trafalgar, because, apart from favoring or hampering the connection between the Gulf of Cadiz and the Alboran Sea, the high residence time that water masses have in that region could cause a retention of trace metals there. In this way, intense and persistent easterly winds cause changes in the orientation and intensity of the Atlantic inflow, thus hampering the connection between the Gulf of Cadiz and the Alboran Sea. As a result, the trace metals concentration diminishes in the Alboran Sea. However, under these same conditions, the trace metals concentration in the northwestern Alboran Sea is affected by the presence of submesoscale structures, which can act as a retention mechanism, hence inducing their accumulation or removal by phytoplanktonic organisms and leading to an increase in primary production.



# ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN .....	1
2. MATERIAL Y MÉTODOS. ....	9
2.1. Datos <i>in-situ</i> .....	9
2.2. Otras variables océano-meteorológicas.....	15
3. RESULTADOS .....	18
3.1. Análisis meteo-oceanográfico .....	18
3.2. Estudio de metales.....	21
3.3. Fluorescencia, Co, Cu y Fe .....	29
3.4. Viento y clorofila- <i>a</i> .....	33
4. DISCUSIÓN .....	36
5. CONCLUSIONES .....	50
6. BIBLIOGRAFÍA.....	52

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquema de las principales fuentes (flechas verdes), sumideros (flechas moradas), mecanismos de transporte (flechas azules) y procesos que afectan al fraccionamiento disolución-particulado de elementos traza. La contribución relativa a cada uno de los procesos varía considerablemente en función de los elementos. Se destaca la flecha mayor del término de sumideros (adsorción y retirada por actividad biológica) por ser un proceso clave en el control de la abundancia y distribución de muchos elementos traza. CDFs = clorofluorocarbonos; Ba <sub>bio</sub> = bario biogénico; εBa = variación isotópica de bario; δ <sup>18</sup> O = variación isotópica de oxígeno; δ <sup>57</sup> Fe = variación isotópica de hierro (Geibert, 2018).	2
<b>Figura 2.</b> Esquema de la fuente principal de metales traza en el golfo de Cádiz (GdC), diferentes patrones de transporte de estos según las corrientes superficiales en el GdC, y las principales estructuras mesoescalares y submesoescalares propias del estrecho de Gibraltar y del mar de Alborán. AJ: Atlantic Jet, WAG: Western Alborán Gyre, CCG: Central Cyclonic Gyre, EAG: Eastern Alborán Gyre.	7
<b>Figura 3.</b> Localización de los radiales realizados en la campaña STOCA. De este a oeste se observan las estaciones de muestreo realizadas en los radiales de Trafalgar (TF), Sancti-Petri (SP) y Guadalquivir (GD). La línea roja representa el transecto a la salida del estrecho de Gibraltar (EdG) extraído de la serie de datos de radar de alta frecuencia para el análisis de la dirección de la corriente. Los cuadrados rojos señalan la localización de las tres antenas del sistema de radares de alta frecuencia del EdG.	10
<b>Figura 4.</b> Puntos de muestreo en todas las estaciones de MEGAN incluidas en este trabajo	12
<b>Figura 5.</b> Evolución temporal de la dirección e intensidad de la velocidad del viento y de la corriente en el intervalo de tiempo del estudio. En ambas figuras los colores se corresponden con las fases y nombres de las estaciones de cada muestreo. (a) Serie temporal de la componente horizontal del viento (u10, m·s <sup>-1</sup> ) a 10 m de altura. La línea horizontal negra delimita los valores positivos de la componente zonal del viento, o vientos de poniente y, los valores negativos, o vientos de levante. (b) Serie temporal de la componente horizontal de la velocidad de la corriente en superficie (línea negra continua, u m·s <sup>-1</sup> ). Evolución temporal de la dirección de la corriente con respecto del norte geográfico (puntos negros, °). Ambas series se han obtenido a partir de los datos de radar en el transecto situado a la salida del estrecho de Gibraltar (línea roja en Figura 3).	18
<b>Figura 6.</b> Media de la velocidad de la corriente superficial (m·s <sup>-1</sup> ) para los días en los que se realizaron los muestreos (a) STOCA, (b) TNMM, (c) LAG1, (d) TNMV, (e) LAG2 y (f) AL. Los vectores están normalizados.	20
<b>Figura 7.</b> Distribución de las concentraciones de (a) Co, (b) Cu y (c) Fe en STOCA. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal.	23
<b>Figura 8.</b> Concentración de Co en mareas muertas (a) TNMM y LAG1 y en mareas vivas (b) TNMV y LAG2. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal. El área seleccionada con el rectángulo es una ampliación del mapa correspondiente a TN.	25
<b>Figura 9.</b> Concentración de Cu en mareas muertas (a) TNMM y LAG1 y en mareas vivas (b) TNMV y LAG2. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal.	

El área seleccionada con el rectángulo es una ampliación del mapa correspondiente a TN.	26
<b>Figura 10.</b> Concentración de Fe en mareas muertas (a) TNMM y LAG1 y en mareas vivas (b) TNMV y LAG2. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal. El área seleccionada con el rectángulo es una ampliación del mapa correspondiente a TN.	27
<b>Figura 11.</b> Concentración de (a) Co, (b) Cu y (c) Fe en las estaciones del mar de Alborán. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal.	29
<b>Figura 12.</b> Concentración de (a) Co (nM); (b) Cu (nM); (c) Fe (nM), frente a la concentración de fluorescencia para todas las estaciones de ambas campañas, exceptuando la fase de Tarifa Narrow en mareas muertas (TNMM), cuyos datos de fluorescencia no pudieron ser registrados debidos a un fallo del sensor. TF: Trafalgar, SP: Sancti-Petri, GD: Guadalquivir, MV: mareas vivas.	31
<b>Figura 13.</b> Concentración superficial de clorofila-a ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) con resolución espacial de 1 Km obtenidos a partir del reanálisis (L4) disponible en Marine Copernicus. Superpuesto (vectores blancos) se identifica la intensidad y dirección de la velocidad del viento a 10 m en superficie ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ); (a) 15 de septiembre, (b) 23 de septiembre, (c) 30 de septiembre, (d) 1 de octubre y, (e) 8 de octubre de 2015.	35
<b>Figura 14.</b> Descarga de ríos ( $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ) circundantes al golfo de Cádiz para septiembre y principios de octubre de 2015. Las zonas sombreadas se corresponden con las fechas de los muestreos cuyos datos se han utilizado en este trabajo. La línea azul representa la descarga del Guadiana (GA), la verde, la del Tinto y el Odiel (TO) y la rosa, la descarga correspondiente al Guadalquivir (GD). Los caudales del Guadalquivir se obtuvieron del Sistema Automático de Información Hidrológica de la Cuenca del Guadalquivir ( <a href="https://www.chguadalquivir.es/saih/DatosHistoricos.aspx">https://www.chguadalquivir.es/saih/DatosHistoricos.aspx</a> ); los del Guadiana proceden del Sistema Nacional de Información de Recursos Hídricos ( <a href="https://snirh.apambiente.pt/">https://snirh.apambiente.pt/</a> ); y los del Tinto-Odiel de la reconstrucción hecha en Laiz et al. (2020).	37
<b>Figura 15.</b> Diagrama temperatura – salinidad (T-S) correspondiente a los perfiles registrados en las estaciones de STOCA: (a) Guadalquivir (GD), (b) Sancti-Petri (SP) y (c) Trafalgar (TF).	38
<b>Figura 16.</b> Media de SSH (Sea Surface Height, cm) (a) Durante los días 1 y 6 de octubre de 2015, (LAG2). Los círculos grises representan la localización de los puntos de muestreo en LAG2. (b) Durante los días 6 y 9 de octubre de 2015 (Ciclos diarios en el mar de Alborán (MdA) Los círculos grises representan la localización de los puntos de muestreo en AL1, AL2 y AL3.	43
<b>Figura 17.</b> Diagrama de temperatura – salinidad (T-S) correspondiente a los perfiles registrados en la estación AL1.	46
<b>Figura 18.</b> Diagrama de temperatura – salinidad (T-S) correspondiente a los perfiles registrados en la estación AL2.	47
<b>Figura 19.</b> Concentración de (a) $\text{NO}_2+\text{NO}_3$ (b) $\text{SiO}_4$ en las estaciones del mar de Alborán.	48

## LISTA DE ACRÓNIMOS

AL1, AL2, AL3: Estación Alborán 1, Estación Alborán 2 y Estación Alborán 3

AJ: *Atlantic Jet*

CCG: *Central Cyclonic Gyre*

CTD SBE9+: *Conductivity, Temperature and Depth (SeaBird)*.

EAG: *Eastern Anticyclonic Gyre*

EdG: Estrecho de Gibraltar

ECMW: *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*

GdC: Golfo de Cádiz

GD: Guadalquivir

ICP-MS: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

LAG1, LAG2: Lagrangiana 1, Lagrangiana 2

MdA: Mar de Alborán

MEGAN *Mesoscale and submesoscale processes in the Strait of Gibraltar: The Trafalgar-Alboran connection*

MM: Marea muerta; MV: Marea viva

NW: *Northwestern*; NE: Noreste

SSW: *Spanish Shelf Water*; SAW: *Surface Atlantic Water*- Agua Superficial Atlántica

TF: Trafalgar

TN: Tarifa *Narrow*

SAMPA: Sistema Autónomo de Medición, Predicción y Alerta

SP: Sancti Petri

SSH: *Sea Surface Height*

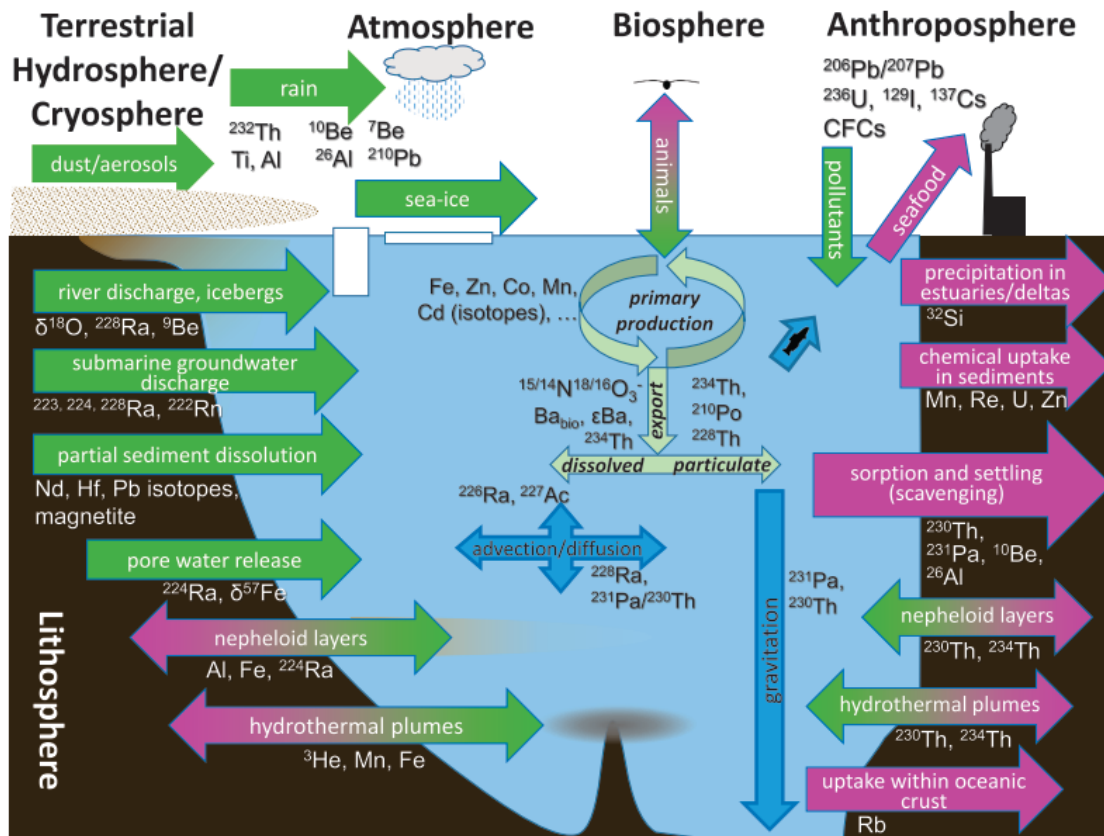
STOCA: Series Temporales de datos Oceanográficos en el Golfo de Cádiz

WAG: *Western Anticyclonic Gyre*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los elementos químicos son esenciales para el desarrollo de la vida en los ecosistemas marinos y tienen un papel fundamental en el sistema biológico. Se ha demostrado que los elementos que predominan en todos los sistemas biológicos son 11: Hidrógeno (H), Carbono (C), Nitrógeno (N), Oxígeno (O), Sodio (Na), Magnesio (Mg), Fósforo (P), Azufre (S), Cloro (Cl), Potasio (K), y Calcio (Ca). Además, otros elementos como el Cadmio (Cd), Vanadio (V), Cromo (Cr), Manganeseo (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Selenio (Se), y Molibdeno (Mo), entre otros, son de gran relevancia para el desarrollo de la vida (Da Silva y Williams, 2001). De hecho, en la década de los 60s se demostró, a través de exhaustivos estudios empíricos, la importancia del conocimiento de la química de estos elementos para el crecimiento del fitoplancton (Morel, 1986). Así, algunos de estos metales pueden ser retirados directamente del medio por los organismos fitoplanctónicos y se incorporan a la célula gracias a las reacciones redox (reducción-oxidación) y de disolución, que se producen en los ligandos de sus membranas externas. Una vez han penetrado en las células, estos metales (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Mo, Ni; en orden descendente aproximado de importancia) funcionan como cofactores esenciales en las enzimas, que llevan a cabo funciones como la catálisis de las reacciones redox y el transporte de electrones, influyendo directamente en su metabolismo (Sunda, 1989).

No obstante, a pesar de tratarse de metales fundamentales para el funcionamiento correcto de los organismos fitoplanctónicos, sus concentraciones en el océano son muy bajas. Se trata de concentraciones “traza”, razón por la que estos metales reciben ese nombre. Por el contrario, estas concentraciones en la corteza terrestre son abundantes, y por ello, su presencia en el océano depende de la interacción con otros materiales de origen volcánico, eólico, sedimentario (Whitfield, 2001), o provenientes del deshielo en las regiones polares (Tovar-Sánchez et al., 2010), además del transporte a través de las masas de agua, de la escorrentía y de la disponibilidad biológica de estos (Figura 1). A su vez, dicha interacción con materiales de distintos orígenes implica que su abundancia esté sujeta también a procesos químicos inorgánicos que controlan su absorción y liberación a partir de partículas superficiales (Whitfield, 2001). En definitiva, las concentraciones traza de estos metales están ligadas a procesos físico-químicos asociados a la oceanografía, la escorrentía, la sedimentación de partículas y la deposición atmosférica (Whitfield, 2001).



**Figura 1.** Esquema de las principales fuentes (flechas verdes), sumideros (flechas moradas), mecanismos de transporte (flechas azules) y procesos que afectan al fraccionamiento disolución-particulado de elementos traza. La contribución relativa a cada uno de los procesos varía considerablemente en función de los elementos. Se destaca la flecha mayor del término de sumideros (adsorción y retirada por actividad biológica) por ser un proceso clave en el control de la abundancia y distribución de muchos elementos traza. CDFs = clorofluorocarbonos;  $Ba_{bio}$  = bario biogénico;  $\epsilon Ba$  = variación isotópica de bario;  $\delta^{18}O$  = variación isotópica de oxígeno;  $\delta^{57}Fe$  = variación isotópica de hierro (Geibert, 2018).

Asimismo, según Bruland y Lohan (2003) y Da Silva y Williams (2001), la combinación de procesos entre las fuentes y sumideros de metales traza sumado a la circulación general y a la mezcla de masas de agua en el océano, da lugar a distribuciones características de cada oligoelemento. A su vez, al tratarse de procesos característicos de cada cuenca oceánica, el comportamiento de los metales traza puede presentar también importantes diferencias entre las cuencas (Aparicio-González et al., 2012). Por este motivo, la determinación de la distribución y concentración de estos a nivel global, tanto por sus bajos valores, como por los diferentes procesos que controlan su abundancia, es tan complicada (Tovar-Sánchez, 2012).

A largo de la historia, la contaminación de las muestras en los procesos de muestreo directo, tales como la recogida de muestras de agua con botellas oceanográficas asociadas a roseta y CTD (*Conductivity, Temperature and Depth*) (con cables y estructuras metálicas), así como, el tratamiento y procesamiento de las mismas a través de instrumentos

con piezas de metal, en laboratorios con soportes metálicos o ambientes contaminados (buques oceanográficos) ha limitado en numerosas ocasiones el desarrollo de los estudios en geoquímica marina. Sin embargo, gracias a la implementación de técnicas ultralimpias, que son aquellas prácticas de campo y de laboratorio utilizadas para reducir y prevenir el riesgo de contaminación, es posible mantener su integridad. Además, la aplicación de estas técnicas junto con los avances en los procedimientos e instrumentación para el análisis, desde mediados de la década de los 70s, ha mejorado el estudio los metales y de los ciclos biogeoquímicos asociados (Tovar-Sánchez, 2012). No obstante, hay metales como el Zn que, a pesar de llevar a cabo las técnicas ultralimpias, son más susceptibles a ser contaminados debido al óxido de zinc del revestimiento de las superficies metálicas de los buques (Sunda, 1989).

Por otro lado, aparte de la captación de metales por parte de organismos fotosintéticos, también hay otros procesos que controlan la eliminación de los metales traza del agua de mar como la adsorción a material particulado que se recicla, bien a lo largo de la columna de agua, o bien, en los sedimentos (Figura 1). Generalmente, los sedimentos se corresponden con el sumidero final de los metales traza, tras ser depositados en el fondo (Bruland y Lohan, 2003). Por tanto, la distribución de estos elementos en la columna de agua depende tanto de los aportes externos como internos, de la retirada de los mismos por procesos físicos, químicos o biológicos y de la remineralización o reciclado (Aparicio-González et al., 2012).

De hecho, según Hutchins y Bruland (1995), el reciclado interno afecta de forma particular a aquellos metales traza que participan en el desarrollo de la vida, pues los ciclos de estos metales están ligados a los ciclos de elementos mayoritarios como el carbono o el nitrógeno (Morel et al., 2003; Da Silva y Williams, 2001). Así, al igual que los macronutrientes (nitrato, fosfato, etc.), estos metales se someten a múltiples ciclos de asimilación en material particulado biogénico (en superficie) y a la liberación o remineralización en profundidad (Hutchins y Bruland, 1995). De esta forma, cuando un elemento es asimilado en superficie por el fitoplancton, la mayor parte de éste, junto con los elementos y nutrientes no digeridos, se remineralizará en las aguas superficiales y estará disponible para someterse a 5 o 10 ciclos de asimilación/ remineralización (Figura 1). A continuación, será retirado como flujo de exportación en forma de gránulo fecal (o *pellet* fecal), producto de excreción o de un agregado de partículas (Hutchins et al., 1993) que servirá como fuente de alimento para los organismos heterótrofos de las

profundidades. Una vez en el fondo, la remineralización de las partículas del metal traza se producirá mediante la degradación de la materia orgánica o la disolución de las fases inorgánicas asociadas (óxidos metálicos, ópalo, calcita). Por tanto, un elemento puede pasar por muchos ciclos internos dentro del océano antes de ser retirado finalmente a través del entierro en los sedimentos, hasta que, eventualmente, sea expuesto y transportado a la superficie (Hutchins y Bruland, 1995).

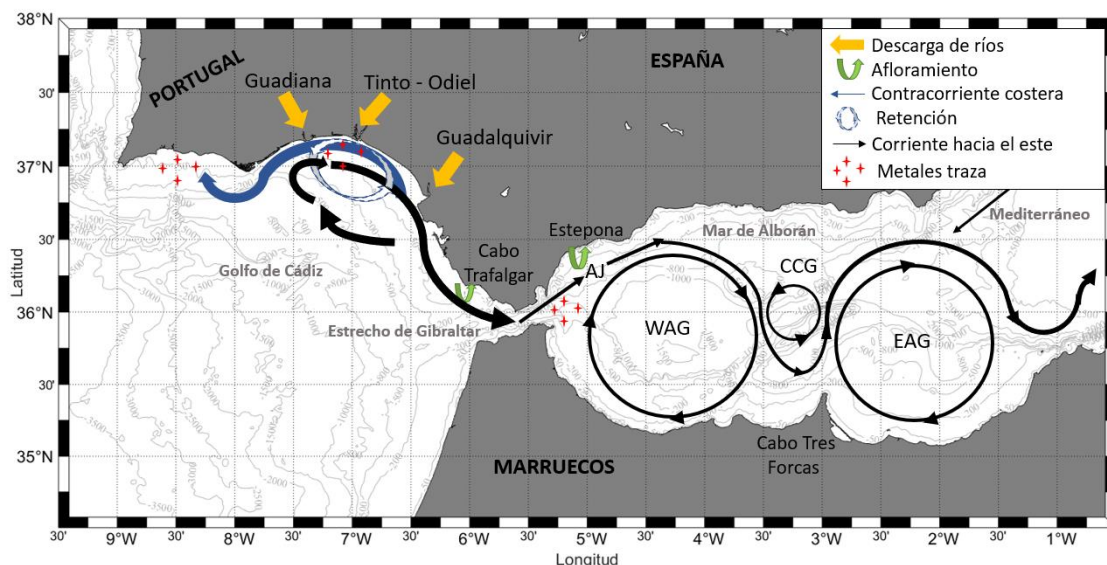
Actualmente, se ha determinado que las concentraciones de metales traza en la columna de agua oscilan entre  $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$  y  $1 \text{fmol kg}^{-1}$  ( $10^{-6}$  y  $10^{-15} \text{mol kg}^{-1}$ , respectivamente) (Tovar-Sánchez, 2012). Por el contrario, aunque las concentraciones de estos metales son muy bajas en el océano, la microcapa superficial (interfaz entre la atmósfera y el océano que abarca los primeros  $1000 \mu\text{m}$  de la superficie, Cincinelli et al., 2001), es especialmente abundante de forma global en Pb, Fe y Cu. Este enriquecimiento relativo se debe a que la microcapa es la capa donde la acción directa del viento tiene mayor importancia y recibe directamente el aporte atmosférico de metales (Tovar-Sánchez et al., 2018). Sin embargo, la concentración de metales en esta capa estará sujeta a la cinética de disolución de cada metal, a la biodisponibilidad de éstos, a la interacción con los organismos fitoplanctónicos, y, por tanto, al tiempo de residencia en esta capa antes de su liberación o mezcla con la capa subsuperficial (Mackey et al., 2015). En definitiva, una vez que estos elementos llegan a la superficie, su concentración variará en función de su interacción con la materia orgánica, su participación en los procesos biológicos, y, o se acumularán o bien, serán transportados (Tovar-Sánchez et al., 2018).

La principal fuente de metales traza en las aguas oceánicas del golfo de Cádiz (GdC), es la descarga de ríos, habiéndose observado en las aguas de la plataforma oriental concentraciones de Cu, Cd y Zn disueltos mucho mayores a otras regiones costeras del mundo (van Geen et al., 1991). Concretamente, este aporte proviene de los ríos circundantes como el Tinto, el Odiel, el Guadalquivir y el Guadiana (González-Ortegón et al., 2019) (Figura 2). Por otro lado, estas aguas de naturaleza atlántica también reciben metales traza por el depósito de polvo atmosférico del desierto del Sáhara (Buck et al., 2010), al igual que el Mediterráneo, que se ve afectado por dicho aporte eólico, así como por otros aportes antropogénicos provenientes de Europa (Tovar-Sánchez et al., 2014). Según Tovar-Sánchez et al. (2014), la influencia de este aporte de polvo atmosférico afecta sobre todo a la microcapa superficial del Mediterráneo, que está enriquecida en Cd, Co, Cu y Fe. Además, en el Mediterráneo también destacan las entradas asociadas a los



aportes del flujo del Atlántico a través del estrecho de Gibraltar (EdG) (Boyle et al., 1985; Migon, 2005; Tovar-Sánchez, 2018). Boyle et al. (1985) observaron la existencia de una pluma a la entrada al mar Mediterráneo, enriquecida con metales de mayores concentraciones ( $\text{Cu } 3,6 \text{ nmol kg}^{-1}$ ;  $\text{Ni}, 2,8 \text{ nmol kg}^{-1}$ ; y  $\text{Cd}, 0,12 \text{ nmol kg}^{-1}$ ), que atraviesa el EdG y queda retenido en el mar de Alborán (MdA). Sin embargo, no se encontraron valores muy altos de estos elementos en las aguas del océano Atlántico, por lo que Boyle et al. (1985) dedujeron que el flujo del Atlántico podría enriquecerse en metales traza en el tránsito desde el océano Atlántico hacia el MdA, entre los bordes costeros de España y Marruecos. Recientemente, Bolado-Penagos et al. (2020) caracterizaron, a partir de imágenes de satélite, lanzamiento de boyas lagrangianas y, modelado numérico, la conexión entre las aguas de los bordes costeros del EdG, concluyendo que los nutrientes asociados a las descargas del río Guadalquivir estaban relacionados con las altas concentraciones de fitoplancton (derivado de las imágenes de satélite de clorofila-*a* superficial) observadas en la parte occidental del MdA, ya que este viajó a lo largo del borde costero. Además, observaron que dicho transporte de nutrientes se veía interrumpido por la presencia de intensos y persistentes vientos de levante. El transporte de metales a lo largo de este borde costero fue caracterizado por Laiz et al. (2020), en donde se observó que en ocasiones los metales en superficie de la plataforma oriental del GdC eran capaces de alcanzar la cuenca occidental del Mediterráneo. Así pues, según Laiz et al. (2020), una vez que los metales traza llegan a la plataforma continental del GdC provenientes de la descarga de ríos, son transportados en función de la circulación superficial de la región. En primer lugar, en situaciones en las que las corrientes costeras se dirigen al este, Cd, Co, Cu, Ni y Pb son transportados hacia el Mediterráneo. En segundo lugar, en las situaciones en las que se forma una contracorriente dirigida hacia el oeste, Cd, Co, Ni, Cu, Zn y Fe son transportados en esa dirección, y, ocasionalmente, pueden llegar hacia la plataforma occidental portuguesa. Finalmente, bajo condiciones de corrientes con direcciones variables, Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Pb y Zn tienden a acumularse en las regiones próximas a la fuente de procedencia. En el transporte del material hacia el Mediterráneo, existen otras zonas en el borde costero del EdG que van a contribuir en el aporte de material al borde costero, como Trafalgar, la cual se caracteriza, a partir de imágenes de clorofila-*a* y temperatura superficial, por ser una zona de afloramiento casi permanente (Sala et al., 2018). Dicho afloramiento se ve favorecido por factores como el viento, así como por la interacción de la propia batimetría de la zona con la marea (Vargas-Yáñez et al., 2002; Sala et al., 2018; Bolado-Penagos et al., 2020).

El forzamiento atmosférico, junto con la variabilidad estacional (Vázquez-Cuervo, et al., 1996; García- Lafuente et al., 1998), las mareas (Tejedor et al., 1999), y las ondas internas (Vázquez et al., 2006), es uno de los factores que afectan a la variabilidad del flujo medio, y por ende, van a implicar variaciones en la entrada de agua desde el Atlántico al MdA (Renault et al., 2012). Por tanto, este forzamiento atmosférico también influye en la estabilidad de las estructuras mesoescalares y en la circulación superficial del MdA (Vargas-Yáñez et al., 2002; Macías et al., 2016), la cual está caracterizada por la presencia de dos giros anticiclónicos, ambos rodeados y alimentados por el flujo de agua atlántica superficial (*Atlantic Jet*, AJ) que penetra a través del EdG (Vargas Yáñez et al., 2002) (Figura 2). Por un lado, situado entre el EdG y el cabo Tres Forcas, se encuentra el giro anticiclónico occidental (*Western Anticyclonic Gyre*, WAG). Por otro lado, al este de la cuenca del MdA, se encuentra el giro anticiclónico oriental (*Eastern Anticyclonic Gyre*, EAG) que, a su vez, es rodeado por el AJ (Flexas et al., 2006) y cuya existencia es más elusiva que el anterior. Ambos giros pueden estar separados por la presencia de un giro central de circulación ciclónica (*Central Cyclonic Gyre*, CCG) (La Violette y Heburn, 1990; Peliz et al., 2013; Macias et al., 2016) (Figura 2). Una vez que este AJ alcanza el MdA, fluye rápidamente hacia el noroeste (*northwestern*, NW) y, a una longitud aproximada de entre 3°W y 4° W, comienza a cambiar su dirección hacia el sur, bifurcándose en dos ramas; una de ellas continúa alimentando al WAG y, la otra rama se dirige hacia el este rodeando al EAG (Parrilla y Kinder, 1988). Por último, el NW del MdA, costa de Estepona, se caracteriza por la presencia de un afloramiento casi-permanente. Este afloramiento se debe, principalmente, a la existencia de vientos de poniente, que transportan el agua superficial de la costa hacia mar abierto y, para compensar esta retirada de aguas, se produce la surgencia de aguas profundas ricas en nutrientes (Sarhan, et al., 2000) (Figura 2).



**Figura 2.** Esquema de la fuente principal de metales traza en el golfo de Cádiz (GdC), diferentes patrones de transporte de estos según las corrientes superficiales en el GdC, y las principales estructuras mesoescalares y submesoescalares propias del estrecho de Gibraltar y del mar de Alborán. AJ: *Atlantic Jet*, WAG: *Western Alborán Gyre*, CCG: *Central Cyclonic Gyre*, EAG: *Eastern Alborán Gyre*.

El forzamiento atmosférico, que influye en la variabilidad temporal del esquema de circulación superficial (Vargas-Yáñez et al., 2002), y condiciona la variabilidad del flujo de agua a través del EdG (Renault et al., 2012), incluye los cambios en las presiones atmosféricas y los vientos zonales (Vargas-Yáñez et al., 2002). De esta manera, según Macías et al. (2016), al estar tan estrechamente correlacionadas la velocidad del viento en el MdA con la presión atmosférica en el Mediterráneo occidental (Candela et al., 1989), un aumento de ésta suele corresponderse con vientos de levante sobre el MdA, mientras que las bajas presiones se suelen corresponder con vientos de poniente. Además, según Macías et al. (2008), la variación de presión atmosférica en la cuenca occidental del Mediterráneo modula tanto el campo de vientos zonales del MdA, como la intensidad del AJ. Concretamente, son las presiones sobre el mar de Liguria las que presentan mayor correlación con los flujos subinerciales en el EdG (Dastis et al., 2018; Bolado- Penagos et al., 2021). De esta forma, según Dastis, et al. (2018), cuando hay menores presiones atmosféricas en Liguria, el flujo de entrada en el EdG se intensifica y, por el contrario, su intensidad disminuye cuando la presión atmosférica en esa zona aumenta (superando los 1013 mbar). Esta disminución de la intensidad del flujo de agua atlántica en el MdA es una de las principales causas de la migración del AJ hacia el sur. Por consiguiente, se observan dos situaciones diferentes en función del tipo de viento que predomine. Por un lado, cuando reinen los vientos del oeste, poniente, el flujo de entrada de agua a través del EdG es más intenso; el AJ se orientará hacia al norte (Macías et al., 2016) y el

afloramiento de Estepona estará activado y cercano a costa mostrando concentraciones altas de fitoplancton debido a una mayor disponibilidad de nutrientes. Por otro lado, cuando predominen los vientos de levante (vientos del este) coincidiendo con altas presiones en el resto del Mediterráneo, la intensidad del flujo de entrada será menor, pudiendo llegar incluso a revertirse (García-Lafuente et al., 2002a), y el AJ se orientará hacia el sur adoptando el modo costero (Macías et al., 2008). Al mismo tiempo, bajo estas condiciones, el sistema formado entre el AJ-WAG puede llegar a desestabilizarse. En este caso, el afloramiento se desplaza hacia mar abierto y la concentración de nutrientes en superficie disminuye (Sarhan et al., 2000). De esta manera, la distribución de la concentración de fitoplancton no viene dada por la disponibilidad de nutrientes, sino por la advección de otras zonas (Macías et al., 2008).

Asimismo, en base al estudio de Laiz et al. (2020), donde se observa que el transporte de metales en el área del GdC depende directamente de la variación de la dirección e intensidad de las corrientes, y, teniendo en cuenta que, los vientos zonales podrían favorecer o interrumpir al transporte de fitoplancton y nutrientes desde Trafalgar hacia el NW del MdA (Bolado-Penagos et al., 2020), según los antecedentes previos, en el presente trabajo, se ha establecido la siguiente hipótesis de partida: que el transporte de metales traza en la capa superficial del borde costero del EdG y parte occidental del MdA, depende no sólo de la dirección e intensidad de las corrientes superficiales de la zona, sino también de la dirección e intensidad de los vientos zonales que intervienen en la conexión entre ambas partes, de modo que los metales traza del GdC, están relacionados con los del MdA.

De esta manera, para desarrollar el estudio se abordarán los siguientes objetivos con el fin de probar la hipótesis planteada:

- 1) Estudiar la variabilidad de la distribución de metales traza a través del EdG utilizando datos *in-situ* tomados en diferentes campañas oceanográficas.
- 2) Relacionar la variabilidad en las estructuras mesoescalares y submesoescalares, así como la propia hidrodinámica de la zona de estudio, con las concentraciones de metales observados.
- 3) Verificar la relación entre la posible conexión del transporte de metales desde el Atlántico al MdA y los vientos zonales.

## 2. MATERIAL Y MÉTODOS.

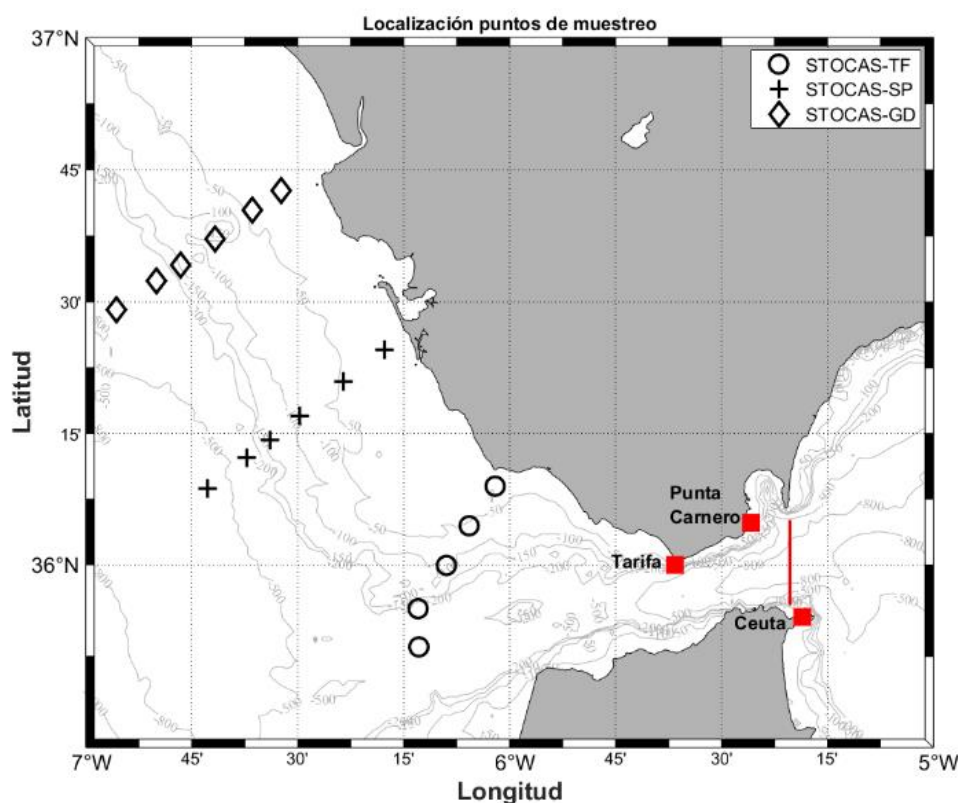
Este trabajo ha sido realizado a partir del análisis de diferentes variables físico-químicas medidas *in-situ* en el marco de distintas campañas oceanográficas. El análisis de dichas variables ha sido complementado con el estudio de otros parámetros oceanográficos y meteorológicos con el fin de caracterizar la variabilidad de las medidas.

### 2.1. Datos *in-situ*

#### 2.1.1 Campañas oceanográficas

Las observaciones realizadas en la campaña STOCA *Series Temporales de datos Oceanográficos en el Golfo de Cádiz*, la cual se realizó entre los días 15 y 17 de septiembre de 2015, fueron tomadas a bordo del Buque Oceanográfico (B.O.) Ángeles Alvariño. Las campañas STOCA son realizadas por el Instituto Español de Oceanografía (IEO), y tienen como objetivo observar y estudiar las condiciones oceanográficas y ecosistémicas del GdC, en función de la tendencia y la variabilidad temporal. Por ello, desde julio de 2009 se realizan muestreos sistemáticos de secciones repetidas, o radiales, con el fin de llevar a cabo este estudio multidisciplinar en la región oceanográfica que comprende desde el EdG (cabo de Trafalgar) hasta la desembocadura del río Guadalquivir. Entre los objetivos del proyecto STOCA cabe destacar: (i) caracterización y comprensión de las causas de la variabilidad oceánica a escalas estacionales, interanuales y decadales, (ii) suministro de un conjunto de datos multidisciplinarios que sirvan para establecer relaciones entre las variables biológicas, químicas y físicas, y (iii) suministro de datos de calidad para contribuir al buen desarrollo de actividades relacionadas con el medio marino (Instituto Español de Oceanografía, 2018).

En cuanto a la campaña STOCA, se realizaron 3 radiales diferentes (Figura 3); el primero, situado en el cabo de Trafalgar (TF), el cual incluyó 5 puntos de muestreo; el segundo frente a Sancti Petri (SP) y, el tercero, localizado en la desembocadura del río Guadalquivir (GD). Estos dos últimos radiales (SP y GD) contaron con 6 puntos de muestreo (Figura 3). En cada estación, entre otras variables, se recogieron muestras de metales traza y se midieron perfiles de temperatura y salinidad a partir de lances de CTD SBE9+ (*SeaBird*).



**Figura 3.** Localización de los radiales realizados en la campaña STOCA. De este a oeste se observan las estaciones de muestreo realizadas en los radiales de Trafalgar (TF), Sancti-Petri (SP) y Guadalquivir (GD). La línea roja representa el transecto a la salida del estrecho de Gibraltar (EdG) extraído de la serie de datos de radar de alta frecuencia para el análisis de la dirección de la corriente. Los cuadrados rojos señalan la localización de las tres antenas del sistema de radares de alta frecuencia del EdG.

Por otro lado, la campaña principal del proyecto MEGAN *Mesoscale and submesoscale processes in the Strait of Gibraltar: The Trafalgar-Alboran connection*, con el mismo nombre de este, se realizó a bordo del B.O. Sarmiento de Gamboa entre los días 21 de septiembre y 11 de octubre de 2015 en aguas del EdG y MdA. El objetivo principal de este proyecto fue el estudio de la dinámica de los procesos de transporte que tienen lugar en el margen costero del EdG, con especial énfasis en la conexión existente entre los procesos dados entre TF y la sección occidental del MdA.

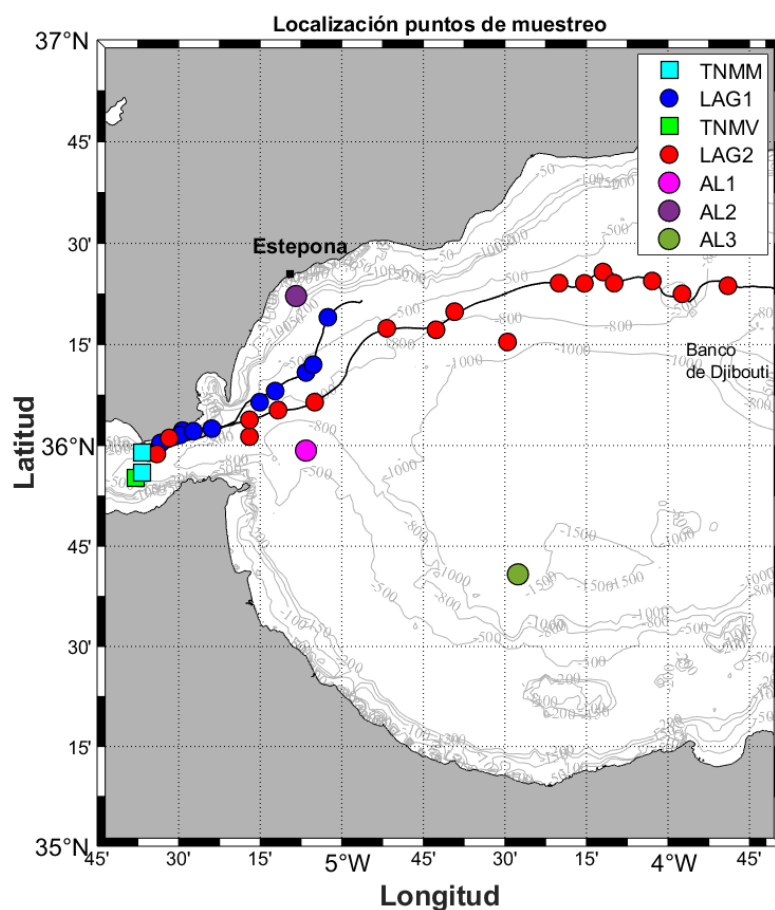
La campaña comprendió diferentes fases, realizadas tanto en condiciones de mareas muertas, como en mareas vivas. A continuación, se detallan los objetivos de las fases que han sido analizadas en la presente investigación:

- 1) *Tarifa Narrow* (TN) (cuadrados azul y verde, Figura 4): El objetivo de esta fase fue el de estudiar, con alta resolución espacio-temporal, la variabilidad de la interfaz entre las masas de agua atlántica y mediterránea, pues TN es un punto

clave para estudiar la entrada de agua atlántica al Mediterráneo. Para ello, se realizaron transectos Doppler con correntímetro en los extremos costero y de mar abierto, así como perfiles con un microperfilador de turbulencia con sensores de CTD.

- 2) Fase Lagrangiana: tanto en condiciones de marea muerta (LAG1) (círculos azules, Figura 4) como en marea viva (LAG2) (círculos rojos, Figura 4), se realizó el seguimiento de la masa de agua atlántica a partir del lanzamiento de una boya de deriva/lagrangiana. En esta fase, el objetivo fue el de analizar el comportamiento de las corrientes y describir el proceso de transformación de las aguas y la comunidad biológica debido a la evolución de procesos temporales y la mezcla de aguas adyacentes.
- 3) Ciclos diarios en MdA: El objetivo de esta fase fue estudiar la variabilidad diaria de la columna de agua en tres emplazamientos distintos en la cuenca del MdA; AL1 (situada en el AJ, círculo rosa, Figura 4), AL2 (localizada en el NW del MdA, círculo morado, Figura 4) y AL3, (en el centro del MdA, círculo verde oscuro, Figura 4).

En cada una de las fases se realizaron perfiles de salinidad, temperatura y fluorescencia a partir de lanzamientos de CTD. Además, gracias a estos perfiles de CTD se obtuvieron muestras para analizar la concentración de nutrientes (exceptuando en TN, donde no se hicieron perfiles CTD). recogidas con las botellas de la roseta asociada a la CTD. Cabe mencionar que las muestras de agua para el análisis de metales se tomaron aparte para evitar contaminación (Sección 2.1.2).



**Figura 4.** Puntos de muestreo en todas las estaciones de MEGAN incluidas en este trabajo.

En cuanto la concentración de metales, las muestras de agua superficial recogidas en ambas campañas para el análisis de metales traza se hicieron como parte del proyecto del Plan Estatal MEGOCA - *Estudio del contenido de metales traza en el golfo de Cádiz: Influencia de los ríos Guadiana, Tinto, Odiel y Guadalquivir* (CTM2014-59244-C3-3-R). En este estudio se utilizan datos de Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb y Zn de las estaciones mostradas en la Tabla 1.



**Tabla 1.** Localización de los puntos de muestreo de metales traza y perfiles de salinidad, temperatura y fluorescencia incluidos en el presente trabajo.

		Metales traza y perfiles salinidad, temperatura y fluorescencia					
Campaña	Fecha	Hora de inicio de la estación	ESTACION	LON (W°)	LAT (N°)		
STOCA	TF	15/09/2015	9:44:00	TF1	6.0342	36.1498	
			11:25:00	TF2	6.0956	36.0744	
			13:06:00	TF3	6.1491	35.9988	
			17:19:00	TF4	6.2161	35.9162	
			19:41:00	TF7	6.2142	35.8430	
	SP	16/09/2015	10:18:00	SP1	6.2951	36.4096	
			12:02:00	SP2	6.3927	36.3488	
			14:12:00	SP3	6.4958	36.2839	
			16:13:00	SP4	6.5663	36.2379	
			18:32:00	SP5	6.6204	36.2040	
			22:01:00	SP6	6.7128	36.1456	
	GD	17/09/2015	10:29:00	GD1	6.5399	36.7110	
			11:58:00	GD2	6.6079	36.6733	
			13:49:00	GD3	6.6945	36.6189	
			15:29:00	GD4	6.7758	36.5703	
			17:14:00	GD5	6.8328	36.5394	
			19:52:00	GD6	6.9280	36.4847	
	MEGAN	TNMM	24/09/2015	0:45:00	ST2_1	5.6133	35.9333
				2:07:00	ST1_2	5.6133	35.9833
				5:41:00	ST2_3	5.6133	35.9333
7:08:00				ST1_4	5.6133	35.9833	
8:22:00				ST2_5	5.6133	35.9333	
LAG1		24/09/2015	14:30:18	lag1_1	5.5911	35.9825	
			16:04:15	lag1_2	5.5554	36.0064	
			17:45:38	lag1_3	5.4884	36.0371	
			21:00:03	lag1_4	5.4958	36.0264	
			22:57:52	lag1_5	5.4550	36.0357	
LAG1		25/09/2015	1:48:57	lag1_6	5.3983	36.0421	
			8:54:22	lag1_9	5.2517	36.1076	
			10:51:16	lag1_10	5.2041	36.1352	
			15:02:02	lag1_12	5.1097	36.1811	
			19:10:25	lag1_13	5.0876	36.2004	
TNMV		30/09/2015	23:26:18	lag1_14	5.0427	36.3176	
			20:52:00	ST2_1	5.6088	35.9300	
			21:50:00	ST1_2	5.6098	35.9322	
			11:11:00	ST1_3	5.6098	35.9322	
			12:38:00	ST2_4	5.6088	35.9300	
AL1	01/10/2015	15:45:00	ST2_5	5.6088	35.9300		
		17:07:00	ST1_6	5.6098	35.9322		
	01/10/2015	19:51:47	lag_2_1	5.5670	35.9793		
		23:58:21	lag_2_3	5.5289	36.0189		
		12:16:16	lag2_07	5.2830	36.0223		
	02/10/2015	14:12:46	lag2_09	5.2830	36.0640		
		16:13:19	lag2_11	5.1952	36.0879		
		20:34:50	lag2_13	5.0830	36.1077		
	LAG2	03/10/2015	9:17:44	lag2_19	4.8620	36.2903	
			15:27:05	lag2_21	4.7110	36.2867	
17:36:34			lag2_23	4.6540	36.3316		
AL2	04/10/2015	0:06:49	lag2_25	4.4920	36.2566		
		4:29:09	lag2_29	4.3341	36.4019		
		12:42:15	lag2_31	4.2564	36.4014		
	05/10/2015	16:50:51	lag2_33	4.1995	36.4294		
		1:33:42	lag2_35	4.1651	36.4019		
		8:44:44	lag2_41	4.0482	36.4071		
	06/10/2015	16:15:28	lag2_45	3.9569	36.3755		
		9:54:51	lag2_54	3.8164	36.3955		
		22:36:58	Al_ST1_1	5.0978	35.9860		
	AL3	07/10/2015	6:13:30	Al_ST1_3	5.1492	36.0034	
10:13:06			Al_ST1_4	5.1098	35.9876		
14:06:43			Al_ST1_5	5.1064	35.9738		
18:04:31			Al_ST1_6	5.1064	35.9738		
22:07:30			Al_ST2_1	5.1330	36.3916		
AL2	08/10/2015	6:05:30	Al_ST2_3	5.1433	36.3971		
		10:18:16	Al_ST2_4	5.1355	36.3949		
		14:21:36	Al_ST2_5	5.1424	36.3997		
		18:11:32	Al_ST2_6	5.1487	36.3840		
		6:05:05	Al_ST3_1	4.4023	35.6935		
AL3	09/10/2015	10:04:17	Al_ST3_3	4.4037	35.6916		
		14:07:39	Al_ST3_5	4.4152	35.6982		
		18:03:04	Al_ST3_7	4.4101	35.6990		
		22:00:11	Al_ST3_9	4.3999	35.7071		

### 2.1.2 Variables analizadas

#### *Concentración de metales*

Las muestras se recogieron con un torpedo de metales en condiciones ultralimpias siguiendo el protocolo desarrollado en Tovar-Sánchez (2012) y evitando la probabilidad de contaminación de las muestras al máximo posible. En total se analizaron nueve metales traza con un instrumento de Espectrometría de Masas con Fuente de Ionización, (ICP-MS, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) tras la concentración previa de la muestra. La precisión del método de preconcentración y de análisis se estableció utilizando el Material de Referencia de Agua de Mar Cercano a la Costa para Trazas de Metales (CASS-5 y NASS-6, NRC-CNRC) (Laiz et al., 2020). Las muestras de agua para el análisis de metales se tomaron con un torpedo de arrastre a 5 m de profundidad durante 10 minutos en cada punto de muestreo. Este torpedo iba conectado a una manguera de plástico que bombeaba las muestras de agua al buque. Las muestras se bombearon a una campana de flujo laminar HEPA clase 100 a través de un tubo de teflón que había sido limpiado previamente con ácido. A su vez, este tubo iba acoplado a un tubo C-flex utilizando una bomba de diafragma de teflón (Sand-piper Cole-Palmer), que iba siendo filtrada en línea mediante un filtro Calyx de cápsula de polipropileno que previamente se lavó con ácido 0.22  $\mu\text{m}$ . A continuación, el agua era recogida en botellas de LDPE (*Low Density Polyethylene Bottles*-Botellas de polietileno de baja densidad) de 500 ml y lavadas con ácido. Finalmente, una vez a bordo, las muestras fueron acidificadas hasta alcanzar un  $\text{pH} < 2$  con HCl ultrapuro (Merck) (González-Ortegón et al., 2019).

Tras la preconcentración de las muestras y el análisis de éstas con ICP-MS, se ha estudiado la distribución de metales con el fin de observar la variabilidad en la concentración de metales en las diferentes estaciones y, los posibles gradientes entre las estaciones situadas en el GdC (Figura 3), el EdG y MdA (Figura 4), y desde las franjas costeras hacia mar adentro, además de visualizar el transporte y las retenciones de los mismos que podrían darse.

#### *Concentración de nutrientes*

Los datos de nutrientes se han utilizado con el fin de observar su variabilidad temporal y así determinar la posible existencia de zonas de alta productividad o afloramiento o bien, zonas de retención de masas de agua ricas en nutrientes.

Las muestras de agua para el análisis de nutrientes inorgánicos se tomaron con botellas oceanográficas asociadas a la CTD y fueron congeladas para el posterior análisis en el laboratorio.

### *Temperatura, salinidad y fluorescencia*

Los datos de temperatura y salinidad se han utilizado con el objetivo de determinar las diferentes masas de agua, explicar el posible transporte, la presencia de masas de agua ricas o pobres en metales y nutrientes y la posible dilución de las aguas superficiales donde los metales fueron recogidos.

Se han representado diagramas de temperatura y salinidad (diagramas T-S) a partir de los datos *in-situ*, tomados con sensores termosalinógrafos incluidos en el CTD SBE9+. Para la representación de los diagramas T-S se ha utilizado el paquete de herramientas GSW-TEOS10 de MATLAB para el cálculo de la salinidad absoluta, la densidad potencial y la temperatura potencial, a través de un conjunto de algoritmos incluidos en TEOS10 para el cálculo y utilización de las propiedades termodinámicas del agua de mar (IOC SCOR, 2010) (Pawlowicz, 2010).

Por otro lado, se han analizado datos de fluorescencia ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) con el fin de determinar si la variación en la concentración de estos metales podría influir en la misma, y, por tanto, también en la productividad de la zona de estudio. Los valores de fluorescencia analizados corresponden al promedio de los datos de fluorescencia de los 10 primeros metros de la columna de agua obtenidos gracias al sensor instalado en la roseta oceanográfica. Para el análisis de la relación entre la concentración de metales y la de fluorescencia, se ha utilizado un ajuste de regresión lineal a partir de una de las herramientas de MATLAB que ofrece un intervalo de confianza del 95% para los coeficientes de ajuste (pendiente y ordenada en el origen) de la recta de regresión.

## *2.2. Otras variables océano-meteorológicas*

### *2.2.1. Viento*

Los datos para el estudio del viento proceden del reanálisis ERA5, descargados de la página web del *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* - ECMWF (<https://www.ecmwf.int/>). Se han utilizado datos horarios de las componentes zonal ( $u_{10}$ ) y meridional ( $v_{10}$ ) de la velocidad del viento a 10 m de altura, desde el 15 de septiembre hasta el 11 de octubre de 2015, abarcando desde los 7.0°W hasta los 3.5°W y desde los 35.0°N a los 37.5°N. Los datos de ERA5 tienen una resolución espacial de 31 Km con

137 niveles desde la superficie hasta una altura de 80 km, y en este trabajo se ha utilizado el nivel 137 que corresponde a los 10 m de altitud.

A partir de dichos datos se ha analizado la variabilidad temporal del viento para identificar periodos de vientos de levante (dirigidos hacia el oeste), y vientos de poniente (dirigidos hacia el este). Para ello, se ha realizado una media espacial de toda la malla de estudio (7.0°W - 3.5°W; 35.5°N - 37.5°N).

### 2.2.2. Concentración de Clorofila-*a* superficial

Se han utilizado imágenes diarias de satélite de concentración superficial de clorofila-*a* para la zona de estudio con el fin de caracterizar la productividad superficial (fitoplancton). Concretamente, se ha empleado el producto de nivel de procesado L4, libre de nubes, con una resolución espacial de 1 Km disponible en *Marine Copernicus* (<https://marine.copernicus.eu/>). Se trata del reanálisis obtenido a partir de distintos sensores (SeaWiFS, MODIS-Aqua, MERIS, VIIRS y OLCI-S3A) interpolado espacial y temporalmente mediante un algoritmo de interpolación óptima.

### 2.2.3. Corrientes superficiales

#### *Modelo hidrodinámico SAMPA*

Con el fin de caracterizar la circulación superficial (componentes zonal y meridional de la corriente, *u* y *v* respectivamente) en la zona de estudio, se han utilizado las salidas numéricas del modelo hidrodinámico SAMPA (*Sistema Autónomo de Medición, Predicción y Alerta*). Los datos del modelo SAMPA, desarrollado por el Grupo de Oceanografía Física de la Universidad de Málaga (GOFIMA) y Puertos del Estado en el marco del Convenio de Colaboración con la Autoridad Portuaria de la Bahía de Algeciras (APBA), se encuentran disponibles en el sistema OpenDAP de Puertos del Estado. Este modelo fue elegido debido a su alta resolución espacio-temporal en la zona de estudio.

SAMPA admite que el intercambio de flujo en el EdG es el resultado de la suma de diferentes forzamientos:

$$Q_{\text{total}} = Q_{\text{baroclino}} + Q_{\text{mareas}} + Q_{\text{subinercial}} + \text{RUIDO}$$

donde:

$Q_{\text{baroclino}}$  es el intercambio medio impuesto por la diferencia de densidades entre el océano Atlántico y el mar Mediterráneo.

$Q_{\text{mareas}}$  es el forzamiento astronómico responsable de las mareas.

$Q_{\text{subinercial}}$  corresponde a los flujos subinerciales, que son aquellos forzados por condiciones meteorológicas cambiantes (paso de sistemas atmosféricos con sus campos de presión y vientos asociados).

RUIDO representa, por un lado, los fenómenos caóticos propios de la dinámica de fluidos y, por otro lado, aquellos fenómenos que, al tener una corta escala espacial y al tratarse de fenómenos no hidrostáticos, no pueden ser resueltos correctamente por el modelo numérico. Un ejemplo de este tipo de sucesos son las ondas internas no lineales de gran amplitud que se generan en el área del EdG.

Con el objetivo de caracterizar la circulación mesoescalar en el MdA, así como determinar la localización del AJ, en el presente trabajo se han analizado los datos horarios del nivel más superficial (a 2.5 m de profundidad), para ambas componentes de la corriente y para la SSH *Sea Surface Height* – Altura de la superficie del mar.

#### *Sistema de antenas de radar de alta frecuencia*

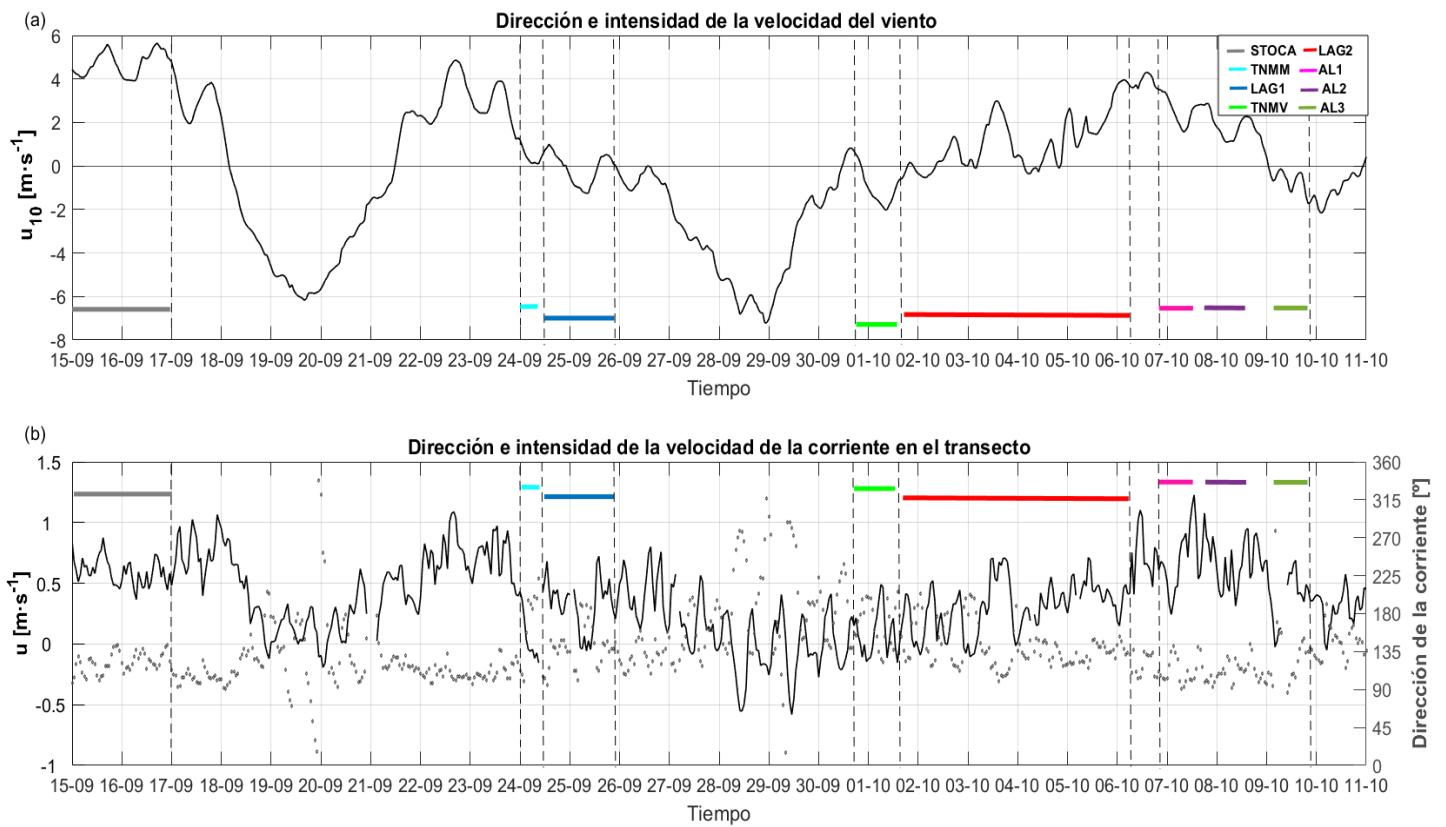
Con el fin de estudiar con mayor resolución espacial (1 Km) la circulación superficial del sector oriental del EdG, se han analizado los mapas horarios de corriente obtenidos gracias al sistema de antenas de radar de alta frecuencia instalado en el EdG (cuadrados rojos en Figura 3). Estos datos son proporcionados por las antenas CODAR (*Coastal ocean dynamics applications radar, SeaSonde*) situadas en Punta Carnero, Tarifa y Ceuta (Figura 3). Al igual que los datos de SAMPA, se encuentran disponibles en el OpenDAP de Puertos del Estado. Este sistema ha sido desarrollado por Puertos del Estado, el Instituto Hidrográfico de Portugal y la Universidad de Cádiz, en el marco del proyecto TRADE (*Trans-regional RAdars for Environmental applications*) cuyo objetivo era acrecentar el conocimiento de la hidrodinámica de la zona para poder llevar a cabo la planificación, protección y gestión de los recursos marítimo-costeros de forma adecuada, evitando los riesgos asociados a la navegación en estas zonas (Puertos del Estado, Instituto Hidrológico de Portugal y Universidad de Cádiz, 2013).

Para este estudio, se ha seleccionado un transecto latitudinal en el extremo oriental del EdG (5.34°W, 35.9-36.09°N, transecto rojo en Figura 3), con el fin de observar la variabilidad del ángulo de entrada del AJ en el MdA (a partir de las componentes  $u$  y  $v$  de la velocidad de la corriente) y relacionar éste con el patrón de vientos sobre la zona de estudio.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Análisis meteo-oceanográfico

La variabilidad meteorológica (viento zonal) y la influencia de ésta sobre la circulación superficial de la zona (intensidad y dirección del AJ) ha sido estudiada en este trabajo. Dicho estudio ha permitido evaluar la influencia del viento sobre la intensidad y dirección de la entrada de agua atlántica en el MdA, y con ello, el efecto que esta variabilidad podría tener sobre la distribución y transporte de metales traza desde el GdC hacia el MdA. La componente zonal del viento, promediada para una malla que comprende la región oceanográfica de estudio (desde la parte oriental del GdC – 7°W, 37°N – hasta la sección occidental del MdA – 3.8°W, 35°N –), presenta cambios a lo largo del tiempo, tanto en la velocidad como en la dirección (Figura 5a).



**Figura 5.** Evolución temporal de la dirección e intensidad de la velocidad del viento y de la corriente en el intervalo de tiempo del estudio. En ambas figuras los colores se corresponden con las fases y nombres de las estaciones de cada muestreo. (a) Serie temporal de la componente horizontal del viento ( $u_{10}$ ,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) a 10 m de altura. La línea horizontal negra delimita los valores positivos de la componente zonal del viento, o vientos de poniente y, los valores negativos, o vientos de levante. (b) Serie temporal de la componente horizontal de la velocidad de la corriente en superficie (línea negra continua,  $u$ ,  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Evolución temporal de la dirección de la corriente con respecto del norte geográfico (puntos negros, °). Ambas series se han obtenido a partir de los datos de radar en el transecto situado a la salida del estrecho de Gibraltar (línea roja en Figura 3).

Se observan tres eventos de viento de levante: (i) del 19 al 21 de septiembre, (ii) del 24 de septiembre al 2 de octubre, y (iii) del 9 al 11 de octubre. Estos vientos de levante fueron precedidos de vientos de poniente con menor persistencia.

Por otro lado, en cuanto al análisis de los efectos en las variaciones de la velocidad y dirección del flujo del Atlántico (Figura 5b), se representó la serie temporal extraída a partir del transecto latitudinal ubicado en la parte más oriental del EdG del sistema de radar de alta frecuencia. Así, se puede observar cómo los periodos de viento del este (Figura 5a) coinciden con cambios tanto en la componente zonal de la velocidad de la corriente a la salida del EdG, como en la dirección de la misma (Figura 5b). De esta manera, durante estos eventos de levante, la dirección de la corriente tomó valores mayores a  $90^\circ$  e incluso superiores a  $180^\circ$ , lo que podría indicar una reversión de la corriente (Figura 5b).

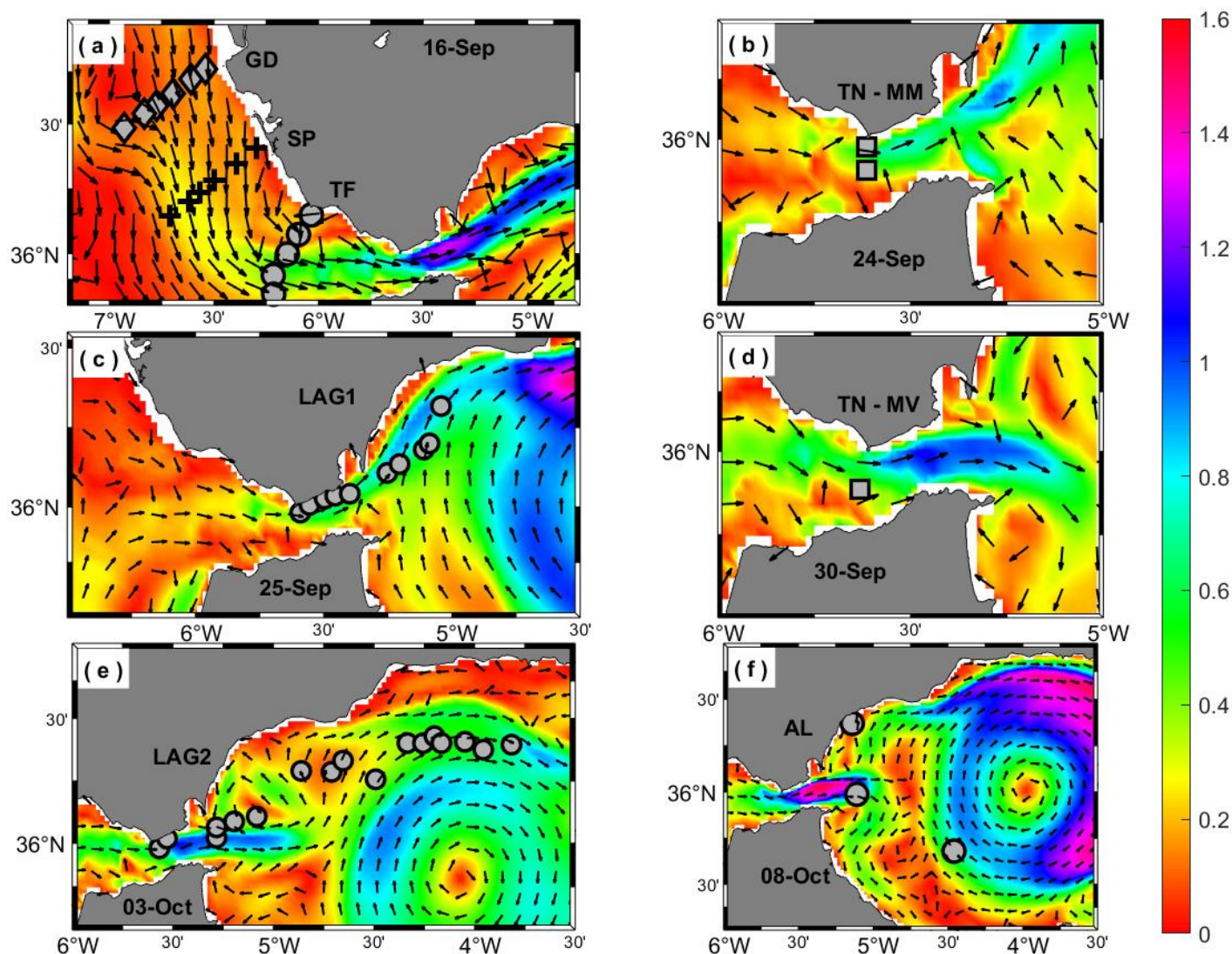
En la Figura 6, se observan las corrientes en cada una de las estaciones durante los periodos de muestreo, a partir de las salidas numéricas del modelo SAMPA. En primer lugar, se muestra la corriente media para los días 15, 16 y 17 de septiembre (Figura 6a), correspondientes los días en los que se llevaron a cabo los muestreos de STOCA. Coincidiendo con los vientos de poniente (Figura 5a), se observa que los vectores de las corrientes superficiales están orientados desde el GdC hacia el EdG, pudiendo indicar la posible existencia de un transporte de la masa de agua superficial hacia TF. Por otro lado, en TF los vectores se orientan hacia el este formando una pequeña estructura ciclónica.

En cuanto a la situación de corrientes en la zona del EdG durante los muestreos de mareas muertas (TNMM) (Figura 6b), la representación media de las corrientes para el 24 de septiembre parece indicar un AJ en su situación regular dirigido hacia el noreste (NE) con una intensidad próxima a  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Esta situación puede observarse también en el mapa de la corriente media durante los muestreos en LAG1 (Figura 6c). Además, cabe destacar la disminución del AJ, que apenas sobrepasa  $0.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  en el área donde se encuentran los puntos de muestreo centrales de LAG1 (Figura 6c). Esto coincide con el inicio del segundo evento de vientos de levante (Figura 5a), y con la disminución que experimenta la corriente a la salida del EdG el 25 de septiembre (Figura 5b).

Durante el intervalo de tiempo en el cual tuvieron lugar los muestreos en mareas vivas (TNMV), entre el 30 de septiembre y el 1 de octubre (Figura 6d), el AJ viró hacia el sureste, y, en la zona de la toma de muestras de TNMV, el flujo de agua atlántica presentó



una intensidad de  $0.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Esto coincide con el final del segundo evento de vientos del este y con variaciones en la corriente a la salida del EdG, cuya componente zonal alcanzó  $-0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , indicando una posible reversión del flujo superficial que se puede ratificar con la dirección de la corriente que sobrepasó los  $180^\circ$  el 30 de septiembre (Figura 5b).



**Figura 6.** Media de la velocidad de la corriente superficial ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) para los días en los que se realizaron los muestreos (a) STOCA, (b) TNMM, (c) LAG1, (d) TNMV, (e) LAG2 y (f) AL. Los vectores están normalizados

Asimismo, a partir del 1 de octubre y hasta el día 6 de este mes, durante la fase LAG2, el AJ estaba orientado hacia el este (Figura 6e). Esta situación tuvo lugar tras el segundo evento de vientos de levante. Del mismo modo, la componente zonal de la corriente a la salida del EdG presentaba una tendencia a aumentar (Figura 5b), una intensidad media de  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  en el centro del AJ (Figura 6e), y su dirección fluctuaba entre  $90^\circ$  y  $135^\circ$ , a partir del 3 de octubre (Figura 5b) cuando ya soplaban los ponientes (Figura 5a). En este



periodo, en el NW del MdA los vectores estaban dirigidos hacia el sur y formaban una estructura ciclónica al norte de la salida del EdG, con una intensidad relativamente más baja, próxima a  $0.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figura 6e).

Finalmente, en la última fase de esta campaña, la media de la velocidad de la corriente (Figura 6f), representa que la entrada de agua del Atlántico fue más intensa, alcanzando  $1.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  en el centro del EdG, y, a la salida se dirigía hacia el este, coincidiendo con la localización de AL1. Por otro lado, en el NW del MdA, donde se sitúa AL2, se detectó la presencia del giro ciclónico característico de esta zona, pero de un tamaño muy reducido y pegado a costa. Los vectores cercanos al borde oriental del EdG se dirigían hacia el sur, pudiendo indicar la presencia de una contracorriente costera. Cabe destacar que, a pesar de que estuvieran soplando los ponientes durante los días 6, 7, y 8 de octubre (Figura 5a), la desestabilización del sistema de circulación ocasionada días previos, aún no había sido reestablecida. Por lo tanto, la dirección de la corriente fluía hacia el este y, aunque su velocidad alcanzara  $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , el día 7 de octubre, experimentó grandes variaciones durante estos muestreos (Figura 5b). Por último, en la zona donde se situaba AL3, hubo un aumento de la intensidad de la corriente y cambios en la dirección del AJ que se orientaba hacia el este, formando un WAG desplazado hacia el NE (Figura 6f). Durante este último muestreo, comenzó el tercer evento de vientos de levante cuya intensidad y persistencia fueron mucho menores a los dos eventos anteriores (Figura 5a). De hecho, la entrada de agua del Atlántico seguía orientada hacia el este y la velocidad difícilmente alcanzaba  $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Figura 5b), lo que podría tener relación con el mencionado desplazamiento del WAG visible en la Figura 6f.

### 3.2. Estudio de metales

A continuación, siguiendo el orden establecido en la Tabla 2, se hará una breve descripción de los resultados obtenidos para todos los metales. Sin embargo, debido a la importancia que tienen determinados metales traza (Cu, Co, Fe y Zn) para el desarrollo de la comunidad fitoplanctónica, y, teniendo en cuenta la posible susceptibilidad del Zn a la contaminación cruzada, se decidió centrar el estudio en el análisis de la distribución de las concentraciones de los metales Co, Cu y Fe.

**Tabla 2.** Rango de concentraciones de metales obtenidas en los muestreos de las campañas de STOCA y MEGAN.

Estación	Cd (nM)	Co (nM)	Cu (nM)	Fe (nM)	Mo (nM)	Ni (nM)	Pb (nM)	Zn (nM)
TF	(0.1860-0.2257)	(0.0554-0.1774)	(2.1162-3.4206)	(1.2992-2.1919)	(109.9202-115.9336)	(2.2572-2.8321)	(0.0449-0.6682)	(1.2021-3.5228)
SP	(0.1768-0.2967)	(0.0845-0.6445)	(2.3227-13.3948)	(0.6407-2.6102)	(105.6997-115.9887)	(2.4026-3.8420)	(0.0479-0.4421)	(1.2950-19.2353)
GD	(0.1756-0.3505)	(0.0835-0.7502)	(2.6574-16.8058)	(1.7023-12.2877)	(108.3749-113.1490)	(2.4446-3.5841)	(0.0871-0.2808)	(1.3814-26.5145)
TNMM	(0.1312-0.1948)	(0.0633-0.1270)	(2.2794-4.9434)	(1.0891-3.4589)	(109.1591-120.3195)	(2.6700-2.8709)	(0.1686-0.4659)	(0.8463-1.7547)
TNMV	(0.1439-0.1803)	(0.0420-0.0940)	(2.3859-2.8168)	(1.6315-2.4118)	(114.2545-122.0474)	(2.4406-2.9393)	(0.0440-0.1162)	(0-1.7158)
LAG1	(0.1741-0.2068)	(0.0969-0.2413)	(2.6578-6.4207)	(2.8737-5.7746)	(104.6605-119.4468)	(2.8431-3.5424)	(0.1108-0.2759)	(1.2226-3.7779)
LAG2	(0.1221-0.1863)	(0.0710-0.2031)	(1.9666-4.0395)	(1.3597-4.0716)	(103.8993-119.5118)	(2.6110-3.6856)	(0.0346-0.2156)	(0.7167-1.7008)
AL1	(0.1313-0.1727)	(0.0608-0.1605)	(1.7296-3.0312)	(2.1361-7.3977)	(104.9130-118.6636)	(2.7171-3.0231)	(0.0238-0.1000)	(0.8800-1.6827)
AL2	(0.1479-0.1907)	(0.1412-0.2557)	(2.4571-3.7022)	(6.4010-60.1207)	(102.1121-118.7474)	(3.2076-4.1349)	(0.0412-0.1266)	(1.1115-1.9427)
AL3	(0.1450-0.1848)	(0.1201-0.1727)	(2.8609-6.1002)	(1.5309-3.5637)	(105.3765-120.1386)	(2.8859-3.1105)	(0.0401-0.0690)	(0.7670-3.7061)

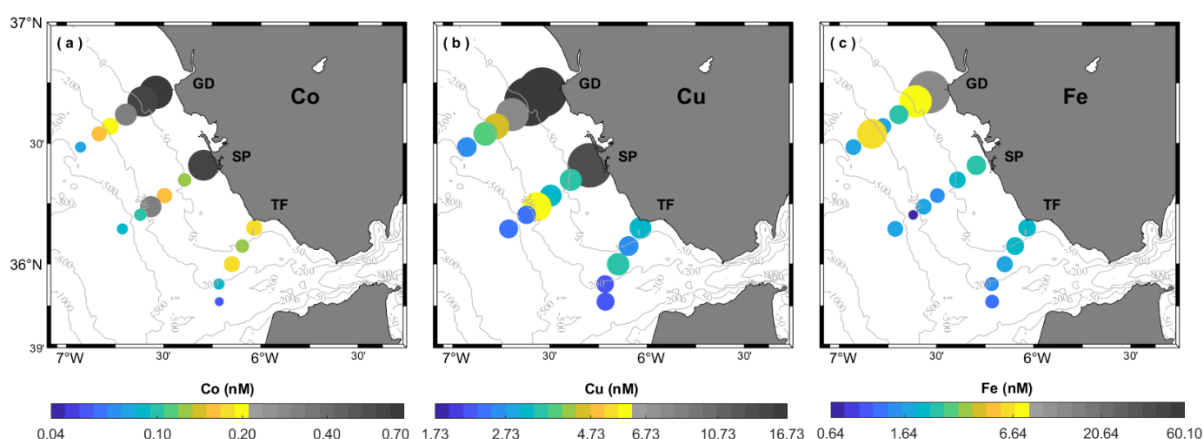
### 3.2.1 Campaña STOCA (Golfo de Cádiz)

Comenzando con el Cd, se observa que la variación en la concentración de este elemento es pequeña, ya que la diferencia entre la concentración mínima y máxima observada es de ~0.2 nM. Cabe destacar que los máximos tuvieron lugar en las estaciones de los radiales GD y SP, siendo mayores en el radial GD, lo que indica la existencia de un gradiente desde las zonas más cercanas a la desembocadura del GD hacia el EdG.

De la misma forma, los máximos de Co, Cu, Fe y Zn (Tabla 2), también tienen lugar en el radial GD. A su vez, en este transecto, al igual que en SP, la diferencia entre los valores mínimos y los máximos de estos metales es mayor, por lo que el gradiente es más pronunciado. En cambio, en TF, el gradiente es más suave pues las concentraciones de todos los metales son menores en esta estación y la diferencia entre costa y mar abierto es inferior al resto de radiales. De esta manera, además del gradiente de costa hacia mar adentro se detecta un gradiente longitudinal a excepción del Pb, que parece no representar un patrón claro de distribución en GD y SP.

Por otro lado, los máximos de Mo y Ni, se alcanzaron en los muestreos de SP (Tabla 2). En el caso del Mo, parece no tener un patrón claro de distribución, y en los radiales GD y TF hay poca diferencia entre sus concentraciones (~110 nM). No obstante, tanto el valor más pequeño (105.7 nM), como el máximo (115.8 nM), fueron registrados en SP por lo que en este radial el rango de concentraciones de Mo es mayor al correspondiente en TF y GD y, por tanto, la distribución es menos homogénea.

Respecto a los resultados observados para la distribución de Co (Figura 7a), las mayores concentraciones se dieron en las estaciones costeras de GD y SP, alcanzándose valores de 0.74 nM en GD. Las concentraciones más pequeñas (0.05 nM, en TF) se dieron en las estaciones de los tres radiales más lejanas a costa, por lo que la concentración de Co disminuía hacia mar adentro. El comportamiento observado para las concentraciones de Cu (Figura 7b), es similar al detallado para el Co. De nuevo, se observa que la concentración disminuía desde las estaciones más cercanas al borde costero, donde se registraron los máximos (16.8 nM), hacia mar adentro, donde las concentraciones fueron del orden de 2.5 nM. Además, también se observó un gradiente desde el litoral de la costa NW de Cádiz hacia el EdG. Los gradientes costa-mar adentro, y longitudinal de Fe (Figura 7c), estaban también presentes, pues las concentraciones obtenidas en las estaciones costeras de GD son altas (~12.3 nM) y, hacia el oeste y fuera de costa, son menores. De hecho, en uno de los puntos de muestreo de SP más lejano a costa, se registró el valor mínimo de Fe (0.64 nM) de todo el estudio.



**Figura 7.** Distribución de las concentraciones de (a) Co, (b) Cu y (c) Fe en STOCA. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal.

### 3.2.2 Campaña MEGAN (Estrecho de Gibraltar – Mar de Alborán)

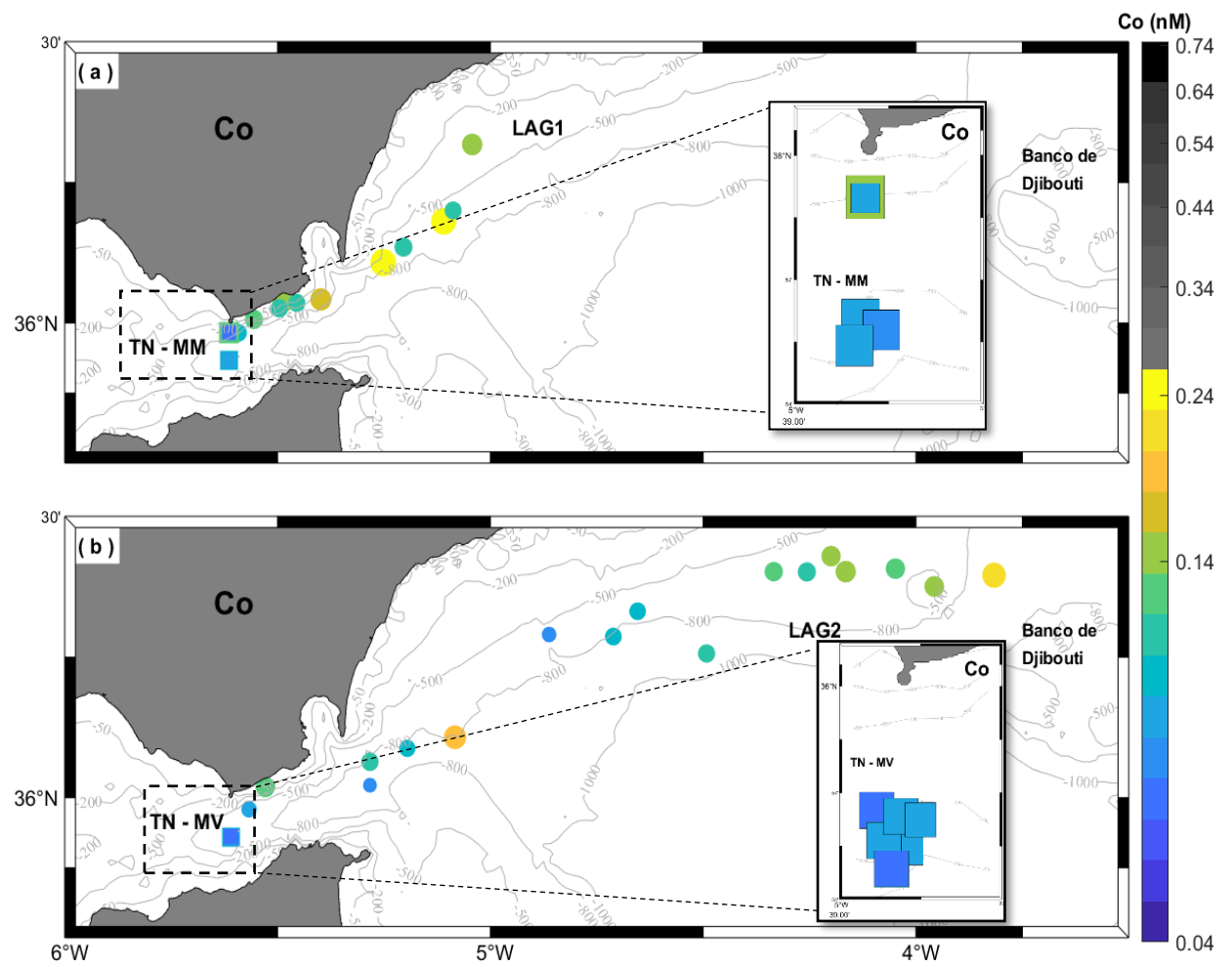
#### *Tarifa Narrow (TN)*

Con respecto de los resultados obtenidos en la sección más angosta del EdG, se aprecian diferencias entre los muestreos llevados a cabo en la fase marea muerta (MM) y los correspondientes a la fase marea viva (MV). De esta manera, teniendo en cuenta que en MM los muestreos tuvieron lugar en dos puntos (uno cerca de la costa de Tarifa y otro en el centro del EdG), la distribución de metales en dicha fase es menos homogénea que en

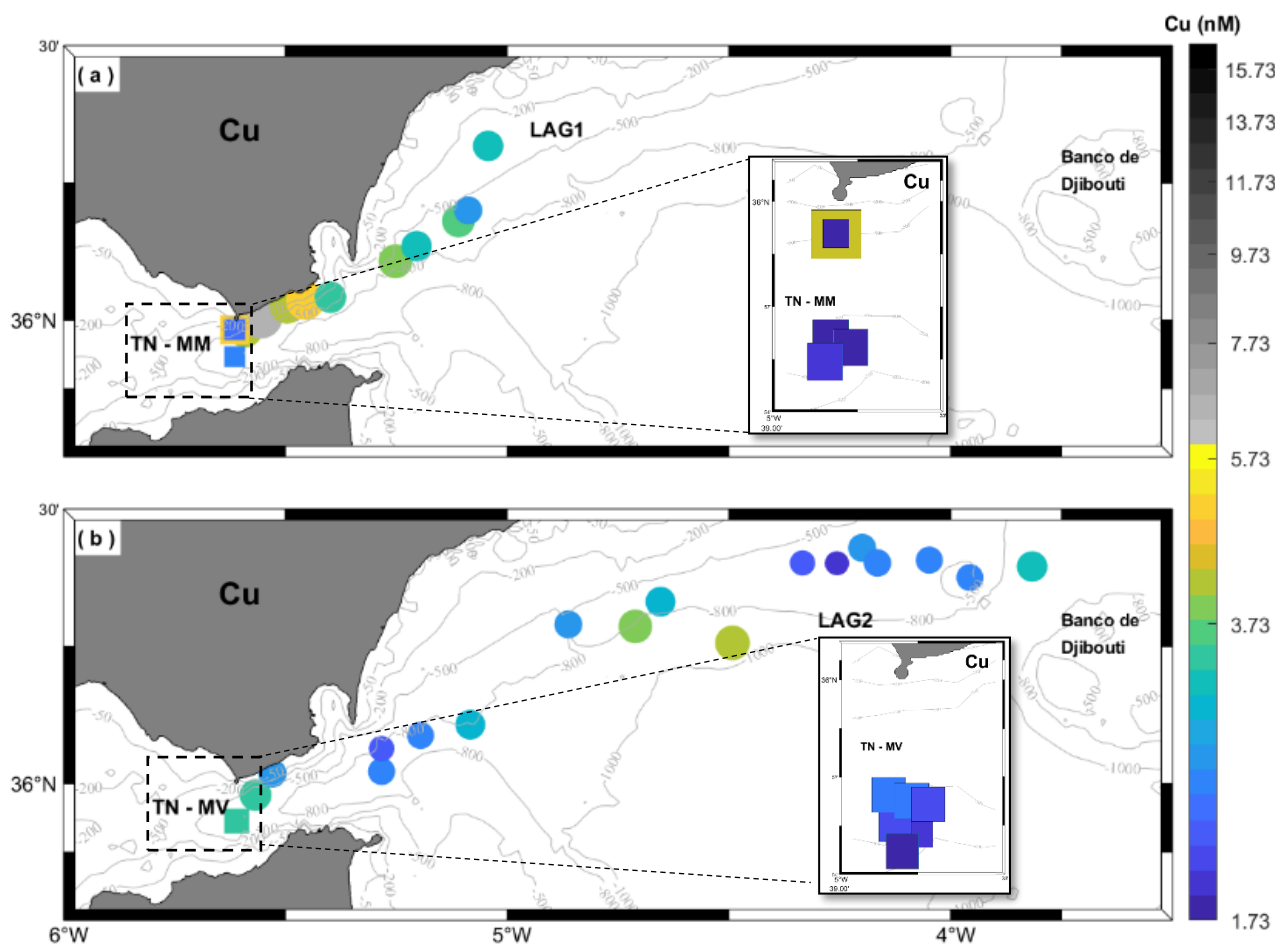
la fase de MV para todos los metales, exceptuando el Ni y el Zn cuyas concentraciones fueron mayores en TNMV (Tabla 2). Asimismo, es en esta estación donde se dieron los menores rangos de concentraciones para Co, Cu y Fe. De hecho, el rango de concentraciones de estos tres metales en TNMV resulta ser el más pequeño de ambas campañas (STOCA y MEGAN) (Tabla 2).

Atendiendo a la paulatina disminución de la concentración de Co hallada entre las estaciones de STOCA, se observa que ya en el EdG, en TNMM (representada con cuadrados, Figura 8a) las concentraciones fueron mucho menores. Sin embargo, a pesar de que pueda parecer que las concentraciones descienden hacia el centro del EdG, tanto el máximo (0.13 nM), como el mínimo (0.06 nM) se registraron en los puntos costeros. Estos cambios en la concentración con valores intermedios en el centro del EdG, también están presentes en el Cu (Figura 9a) y el Fe (Figura 10a). De la misma manera, en TNMV (Figura 8b) se observa que la concentración de Co obtuvo el máximo valor (0.09 nM) y un mínimo de 0.04 nM. Este valor es el mínimo de Co obtenido en todo el periodo de estudio completo. Las concentraciones de Cu son mayores en TNMM (máximo de 4.9 nM), a las alcanzadas en TNMV, donde el valor máximo fue de 2.8 nM (Figura 9, a y b). Sin embargo, como ocurre con el Co, los mínimos y los máximos de TN se hallaron en zonas costeras, de forma que, al haber menor concentración de metales en TNMV (pues se dan valores intermedios muy homogéneos), estas distribuciones presentarían un gradiente hacia el centro del EdG.

De igual forma, en el centro del EdG los valores de Fe alcanzados fueron intermedios, para MM y MV, mientras que en costa (TNMM), se alcanzaron máximos (3.5 nM) mayores a los de TNMV (2.4 nM) y mínimos (1.08 nM) menores a los de TNMV (1.63 nM), por lo que la distribución de las concentraciones de Fe en TNMV también presenta mayor homogeneización.



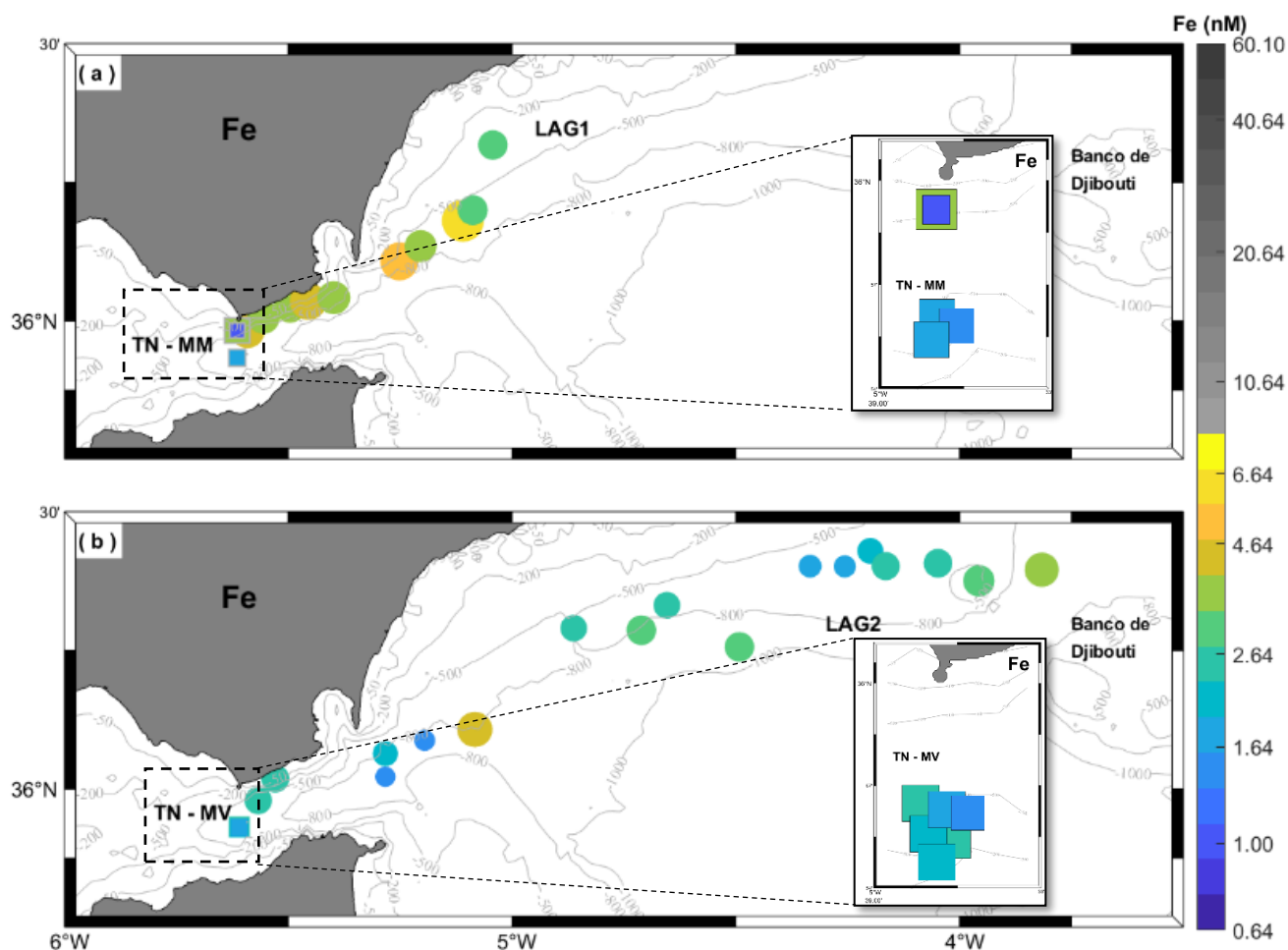
**Figura 8.** Concentración de Co en mareas muertas (a) TNMM y LAG1 y en mareas vivas (b) TNMV y LAG2. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal. El área seleccionada con el rectángulo es una ampliación del mapa correspondiente a TN.



**Figura 9.** Concentración de Cu en mareas muertas (a) TNMM y LAG1 y en mareas vivas (b) TNMV y LAG2. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal. El área seleccionada con el rectángulo es una ampliación del mapa correspondiente a TN.

### *Fase Lagrangiana*

Las concentraciones analizadas en las fases lagrangianas son menores que las registradas en STOCA y además presentan grandes diferencias entre MM (LAG1) y MV (LAG2). De hecho, mientras que en la fase LAG1 se alcanzaron los máximos de Pb, Cu, Co, Cd, Fe y Zn (Tabla 2), en LAG2 se registraron los máximos de Mo y Ni y los mínimos de todos los metales. Además, en el caso del Cd, el mínimo registrado en LAG2 es el valor más pequeño alcanzado en ambas campañas (STOCA y MEGAN). El rango de variaciones de la concentración de Cd, Mo, Ni y Pb es mayor para LAG2 que para LAG1 (Tabla 2). Por el contrario, es en LAG1, donde se dan los mayores rangos de Cu, Co, Fe y Zn, que, según Sunda (1989), son los metales con mayor importancia para la producción primaria, como se ha mencionado previamente.



**Figura 10.** Concentración de Fe en mareas muertas (a) TNMM y LAG1 y en mareas vivas (b) TNMV y LAG2. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal. El área seleccionada con el rectángulo es una ampliación del mapa correspondiente a TN.

De este modo, en cuanto al Co analizado en la fase lagrangiana (LAG1-Figura 8a y LAG2-Figura 8b), se observa que el gradiente longitudinal (oeste-este) que se daba en los radiales de STOCA, desaparece. Los máximos de Co, tanto para LAG1 como para LAG2, se hallaron en los últimos puntos de muestreo, entre la salida del EdG y el NW del Mda y próximo al banco de Djibouti, respectivamente. Por el contrario, los mínimos tuvieron lugar en la costa de Tarifa, al principio de los muestreos de LAG1 y LAG2. Sin embargo, la diferencia entre ambas fases está en que las concentraciones de Co en LAG1 presentaron un rango mayor (Figuras 8a y 8b). Por otro lado, cabe destacar también, en LAG2, la presencia de un pequeño aumento de la concentración de Co a la salida del EdG (con valores entre 0.14 nM y 0.24 nM, Figura 8b) que coincide con el punto donde se alcanza el máximo en LAG1 (Figura 8a). Los resultados observados en esta área, indican que podría tratarse de una posible zona de retención.

El Cu presenta una distribución espacial similar a la del Co, con una mayor variación de las concentraciones en LAG1 (~ 4 nM) (Figura 9a) con respecto a LAG2 (~ 2 nM) (Figura 9b). En LAG1 el Cu (Figura 9a) disminuye su concentración desde la costa de Tarifa hacia el MdA, a excepción de los pequeños aumentos detectados a la salida del EdG. Sin embargo, en LAG2, no existe un gradiente claro, aunque se obtiene un valor alto (~ 3.27 nM) en la costa de Tarifa y los máximos (4.04 nM) se dan en los puntos próximos a la salida del EdG y al banco de Djibouti (3.17 nM).

Asimismo, la distribución de las concentraciones de Fe (Figura 10) siguió el mismo patrón que la de Co y Cu. En LAG1 (Figura 10a), a pesar de que el máximo no esté en Tarifa sino a la salida del EdG, los mínimos (~2.9 nM) siguen dándose en los mismos puntos cercanos al NW del MdA, igual que ocurrió con el Cu (Figura 9a). Además, la concentración de Fe en LAG2 (Figura 10b) también es menor a la de LAG1. De hecho, el máximo de Fe en LAG2 (4.07 nM) alcanzado a la salida del EdG es menor al registrado en LAG1 (5.77 nM), que está situado en la misma zona. Por otro lado, en LAG2 hubo una disminución de Fe desde el máximo mencionado, hacia la zona del interior del MdA, donde se alcanzó un mínimo de 1.64 nM. A partir de ahí, la concentración aumentó hasta los 3.85 nM registrados en el último punto de muestreo (Figura 10b). Esta reducción en la concentración, junto con el último incremento, podrían indicar la existencia de un consumo de Fe y/o una zona de retención en el área próxima al banco de Djibouti, así como a la salida del EdG.

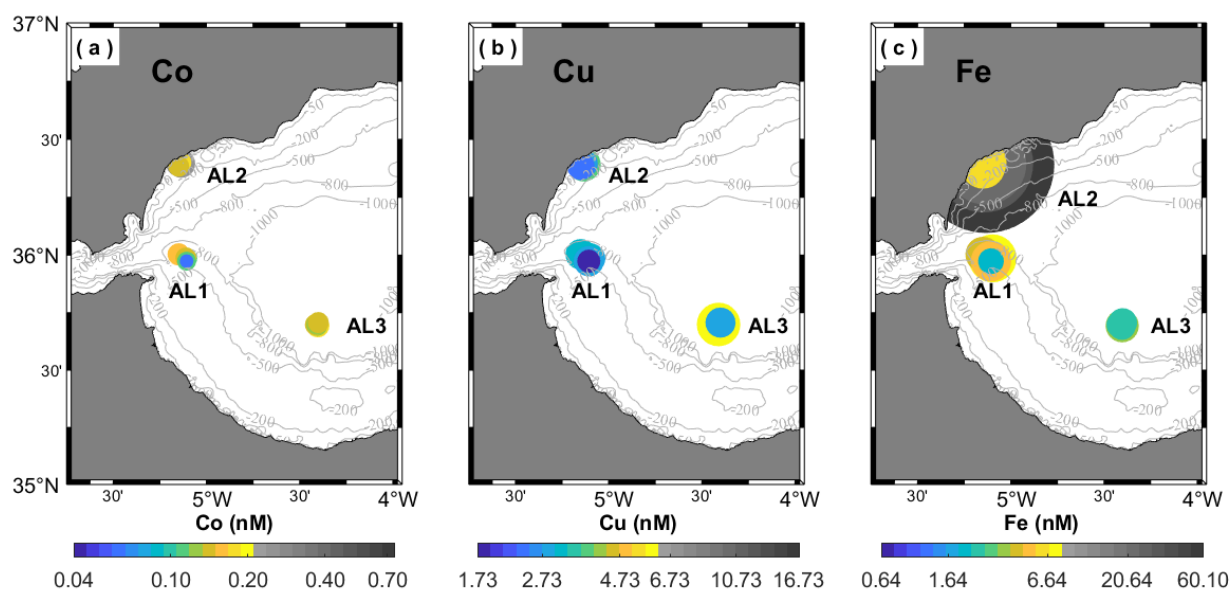
#### *Ciclos diarios en el mar de Alborán*

Con respecto de los resultados para las concentraciones de metales traza analizados en el MdA en la estación AL1, situada a la salida del EdG, se registraron las menores concentraciones de esta fase (Tabla 2), alcanzándose los mínimos de Cd, Co, Cu, Ni y Pb. En la estación AL2, inmersa en la costa de Estepona, se ha obtenido la concentración más pequeña de Mo de todo el estudio (102,11 nM), y las máximas de Cd, Co, Fe, Ni y Pb, con respecto a AL1 y AL3. En contraposición, en AL3 se alcanzaron concentraciones relativamente bajas y una distribución de las concentraciones de Cd, Co, Fe, Ni y Pb, más homogeneizada, que en AL1 y AL2 (Tabla 2). A pesar de ello, es en esta estación donde se registraron los valores máximos (obtenidos en el MdA) de Mo, Cu y Zn, y los mínimos de Fe y Zn (Tabla 2).

De esta manera, atendiendo a la distribución de Co (Figura 11a), las mayores concentraciones se registraron en AL2 (donde el máximo es de 0.26 nM). En AL3, los



valores fueron intermedios (próximos a 0.17 nM), y, los mínimos (0.06 nM) se dieron en AL1, situada en el centro del MdA, coincidiendo con la corriente a la salida del EdG.



**Figura 11.** Concentración de (a) Co, (b) Cu y (c) Fe en las estaciones del mar de Alborán. El tamaño de los puntos es proporcional a la concentración del metal.

En cuanto a la distribución de Cu (Figura 11b), el mínimo valor de todo el estudio (1.73 nM), se detectó en la estación central AL1. En AL2 se alcanzaron valores intermedios, y, en AL3 situada en una zona oligotrófica, el valor mayor de estas tres estaciones (6.1 nM).

Por último, se obtuvieron valores intermedios de Fe (Figura 11c) en AL1, superiores a los registrados en la fase lagrangiana, pero menores a los recabados en los puntos costeros de GD y SP (Figura 7c). Sin embargo, en AL2, donde suele tener lugar el afloramiento de Estepona, se registraron los valores de Fe más altos de ambas campañas, llegando a alcanzar los 60.1 nM. Finalmente, en AL3 se alcanzaron concentraciones mínimas de 1.5 nM, muy próximas a los mínimos recogidos en GD, SP (Figura 7c), TN y LAG2 (Figura 10), y máximos de 3.56 nM, menores a los máximos de LAG1 y LAG2. De manera que, en zonas de mar abierto como AL3, las concentraciones mínimas de Fe son similares a las encontradas en el GdC y en el EdG, pero los máximos son mucho menores al resto de máximos detectados, tanto en estaciones costeras como en las fases lagrangianas.

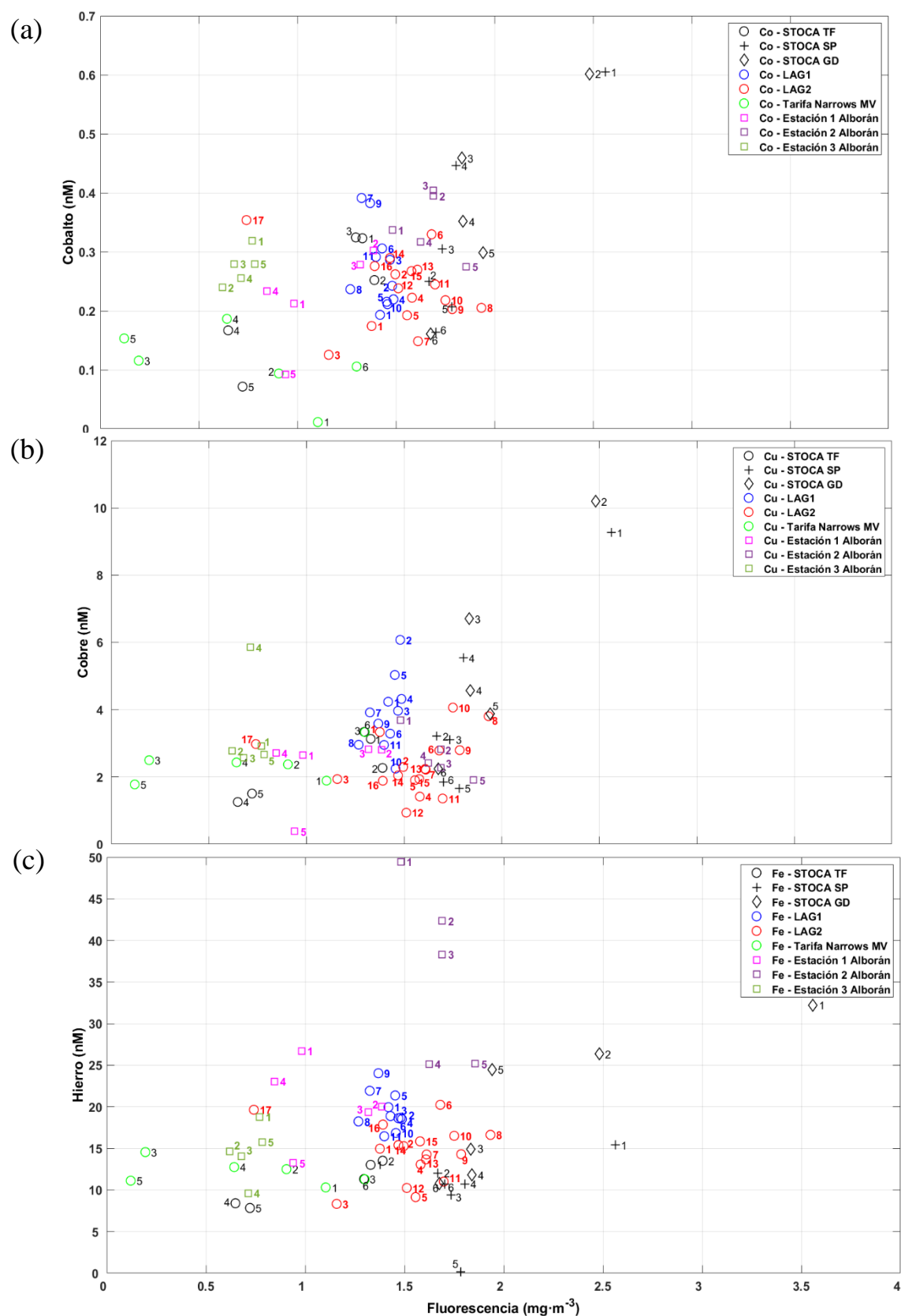
### 3.3. Fluorescencia, Co, Cu y Fe

Teniendo en cuenta la distribución descrita de los metales y la posible relación con la retirada de estos debido a la producción primaria, se estudió la variación de las concentraciones de estos metales con respecto a la fluorescencia. La Figura 12, muestra

una tendencia positiva entre los niveles de fluorescencia y el aumento de las concentraciones de Co, Cu y Fe. Así, la fluorescencia fue mayor en las estaciones de STOCA, coincidiendo con altas concentraciones de Co (Figura 12a), Cu (Figura 12b), y Fe (Figura 12c). Esta relación entre fluorescencia y concentración de metales, se observa en la estación TF donde en los tres primeros puntos de muestreo (que son los que están más cerca de costa) los valores de fluorescencia (próximos a  $1.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) aumentan conforme aumenta la concentración de Co (Figura 12a), Cu (Figura 12b) y Fe (Figura 12c) y, al disminuir la concentración de estos metales, su fluorescencia, como pasa en los puntos de muestreo más lejos de costa (círculos negros números 4 y 5, Figura 12), descende. Coincidiendo con dichas concentraciones de fluorescencia y de metales en TF, en el último punto de muestreo de TNMV (círculo verde, número 6, Figura 12) se detectaron las mayores concentraciones de fluorescencia de esta estación. Teniendo en cuenta que este punto está localizado en el centro del EdG, paralelo al tercer punto de muestreo en TF, ambas zonas podrían relacionadas (Figuras 3 y 4).

En LAG1 también se advierte que valores altos de Cu, Co y Fe coincidieron con los máximos de fluorescencia para esta estación ( $1.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), pero, a su vez, había valores intermedios de concentración de metales que presentaron la misma concentración de fluorescencia junto con una menor concentración de metales. Esto se observa en los últimos puntos de muestreo (círculos azules, números 10 y 11, Figura 12).

Sin embargo, en LAG2, a pesar de que las máximas concentraciones de fluorescencia ( $\sim 2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) coincidan con niveles altos/intermedios de metales (por ejemplo: círculos rojos, número 8, Figura 12c); las concentraciones máximas de Cu, Co y Fe coincidieron con valores de fluorescencia bajos, como es el caso del punto de muestreo número 17 (círculo rojo, número 17, Figura 12c), cuya concentración de fluorescencia apenas alcanzó  $0.75 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , siendo la más baja de ambas fases lagrangianas.



**Figura 12.** Concentración de (a) Co (nM); (b) Cu (nM); (c) Fe (nM), frente a la concentración de fluorescencia para todas las estaciones de ambas campañas, exceptuando la fase de *Tarifa Narrow* en mareas muertas (TNMM), cuyos datos de fluorescencia no pudieron ser registrados debidos a un fallo del sensor. TF: Trafalgar, SP: Sancti-Petri, GD: Guadalquivir, MV: mareas vivas.

Por otro lado, en las estaciones de MdA, al tratarse de ciclos diarios en tres puntos distintos, los valores de fluorescencia no variaron demasiado en cada una de las estaciones. De hecho; en AL1 las concentraciones de fluorescencia oscilaban entre los  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $1.25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , en AL2 entre  $1.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  y en AL3, entre  $0.75 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  y  $1.25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Sin embargo, en la estación AL2 de MdA, donde se registraron concentraciones muy altas de Fe (alcanzando los 60.1 nM), no se detectaron grandes concentraciones de fluorescencia en comparación con el resto (Figura 12c). En otras estaciones, como en SP y GD, se dieron mayores concentraciones de fluorescencia en zonas costeras, a una menor concentración de Fe que la detectada en AL2. Del mismo modo, en el punto de muestreo número 5 del radial SP, donde se registró el mínimo de Fe (0.64 nM) de ambas campañas, los valores de fluorescencia ascendieron hasta  $\sim 1.75 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Este valor superó a muchos otros valores de fluorescencia obtenidos en LAG1, TNMV, AL1 y TF.

Una vez se observó la variabilidad de la concentración de estos metales traza, con respecto a la fluorescencia, se analizó la relación entre ambas variables (Tabla 3). De esta manera, las únicas estaciones donde la concentración de estos metales podría estar correlacionada con la fluorescencia son las estaciones de STOCA, concretamente, la relación que presenta mayor  $R^2$  es la correspondiente al ajuste de regresión entre la fluorescencia de TF y el Fe registrado en TF. No obstante, en GD y SP también se puede observar esta relación (Figura 12) aunque el  $R^2$  sea más bajo (Tabla 3). Finalmente, en el resto de estaciones, ambas variables no presentaron una fuerte correlación, lo que indica que el cambio en la concentración de estos metales no tiene por qué venir dado por la actividad biológica, si no por otros procesos, sobre todo, teniendo en cuenta la situación meteorológica y oceanográfica del momento del muestreo. Sin embargo, este bajo grado de correlación no tiene por qué implicar que las variables no estén nada relacionadas, pues, como se ha observado en la Figura 12, hay puntos dentro del muestreo que parecen mostrar una dependencia entre la concentración del metal y la fluorescencia, pero, al tratarse de estaciones distintas que cubren varias zonas, las concentraciones varían y el coeficiente de correlación no se ajusta.

**Tabla 3.** Coeficientes de correlación  $r$ , obtenidos de la regresión lineal entre las concentraciones de Co, Cu y Fe, y las de fluorescencia obtenidas en los muestreos de ambas campañas. TF: Trafalgar, SP: Sancti-Petri, GD: Guadalquivir, LAG: lagrangiana, TNMV: *Tarifa Narrow* mareas vivas, AL: Alborán.

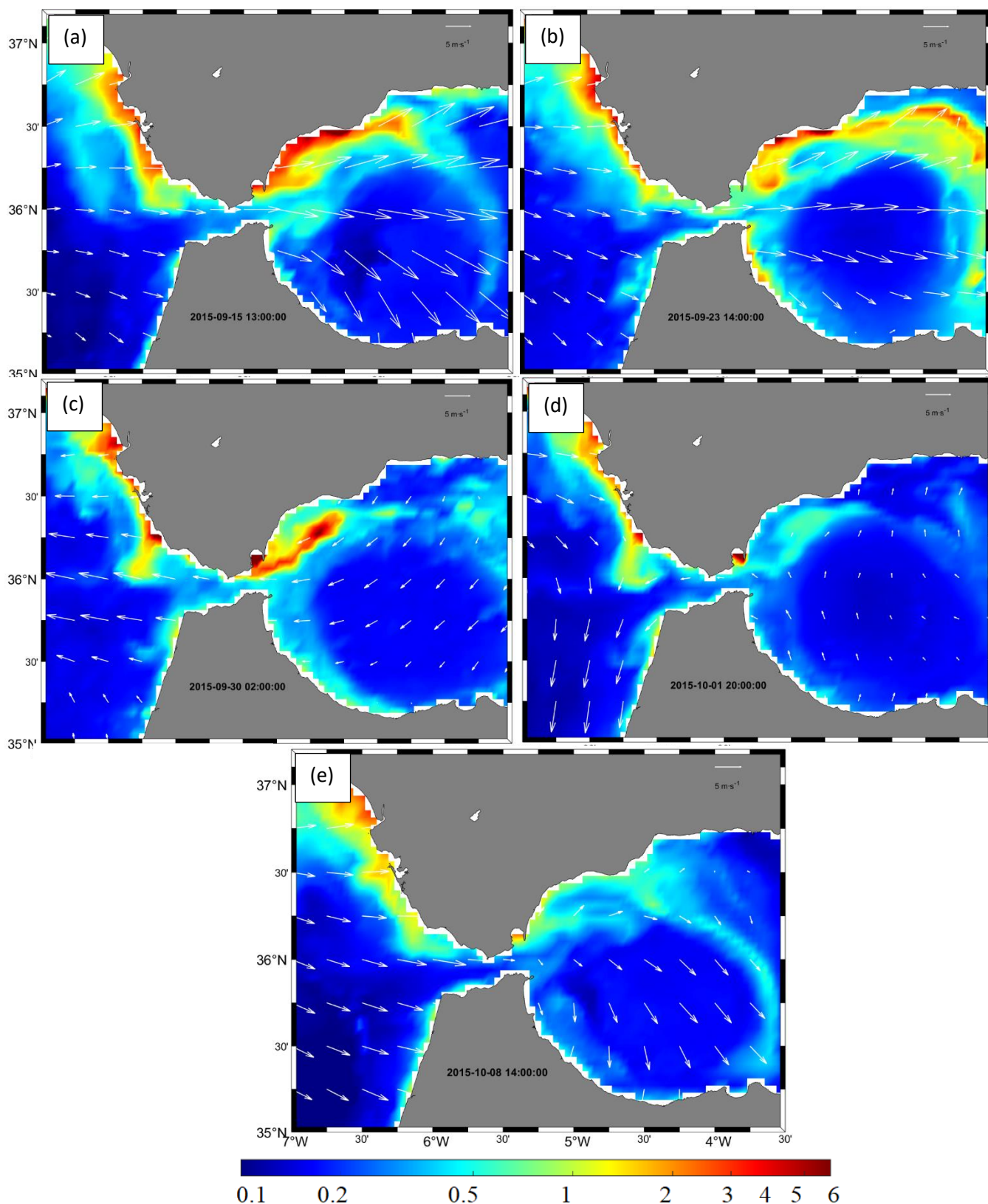
	Co - $R^2$	p-valor	Cu - $R^2$	p-valor	Fe - $R^2$	p-valor
STOCA-TF	0.65	0.06	0.65	0.06	<b>0.90</b>	0.01
STOCA-SP	0.66	0.03	0.75	0.02	0.23	0.34
STOCA-GD	0.56	0.05	0.58	0.05	0.67	0.03
LAG1	0.10	0.18	0.09	0.19	-0.03	0.43
TNMV	0.12	0.26	0.06	0.32	0.07	0.31
LAG2	0.003	0.32	-0.05	0.60	-0.06	0.79
AL1	-0.30	0.84	-0.12	0.50	-0.31	0.84
AL2	-0.23	0.65	0.73	0.04	0.27	0.22
AL3	0.41	0.15	-0.33	0.97	-0.14	0.53

### 3.4. Viento y clorofila- $a$

Con el fin de detectar las zonas donde había mayor productividad durante los muestreos se estudiaron las condiciones de viento junto a la distribución de clorofila- $a$ , a partir de imágenes de satélite. Se observó que el primer día de muestreo en STOCA, bajo condiciones de vientos de poniente (Figura 13a, vectores blancos) había alta concentración de clorofila- $a$  constreñida al borde costero, desde la desembocadura del GD hasta TF. De esta manera, un día antes del comienzo de la recogida de muestras en TNMM y del lanzamiento de las boyas de la fase LAG1, la zona de estudio se encontraba bajo condiciones de vientos de poniente (Figura 13b). Durante estos días, las concentraciones de clorofila- $a$  eran menores en la zona del EdG y mayores ( $> 2.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) desde la salida del EdG hasta la costa de Estepona. El 30 de septiembre ya había comenzado el segundo evento de levante (Figura 13c) y, la clorofila- $a$ , que normalmente se encuentra pegada a la costa NW del MdA, se alejó de esta. Este es el día en el que comenzó el muestreo en TNMV y un día antes del lanzamiento de las boyas en LAG2. Por otro lado, el muestreo de LAG2 comenzó el 1 de octubre (Figura 13d) y coincidió con una menor concentración de clorofila- $a$  ( $\sim 1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), que estaba separada de la costa NW del MdA.

Finalmente, tras varios días de poniente, el 8 de octubre (Figura 13e), durante el muestreo en AL2, la concentración de clorofila- $a$  comenzaba a agruparse de nuevo en la costa malagueña. Sin embargo, esta concentración resultó ser muy pequeña, si se tiene en cuenta que se trata de una zona caracterizada por la presencia de afloramiento, pues se

encontraba por debajo de  $2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Por otro lado, a pesar de que los vectores de viento indiquen la predominancia de ponientes, al día siguiente, durante el muestreo en AL3, comenzaron de nuevo a azotar los vientos de levante (Figura 5a). Esto último se puede observar en la Figura 13e, donde los vectores cercanos a parte más occidental del mapa fueron virando desde el oeste hacia el este.



**Figura 13.** Concentración superficial de clorofila-*a* ( $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) con resolución espacial de 1 Km obtenidos a partir del reanálisis (L4) disponible en *Marine Copernicus*. Superpuesto (vectores blancos) se identifica la intensidad y dirección de la velocidad del viento a 10 m en superficie ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ); (a) 15 de septiembre, (b) 23 de septiembre, (c) 30 de septiembre, (d) 1 de octubre y, (e) 8 de octubre de 2015.

## 4. DISCUSIÓN

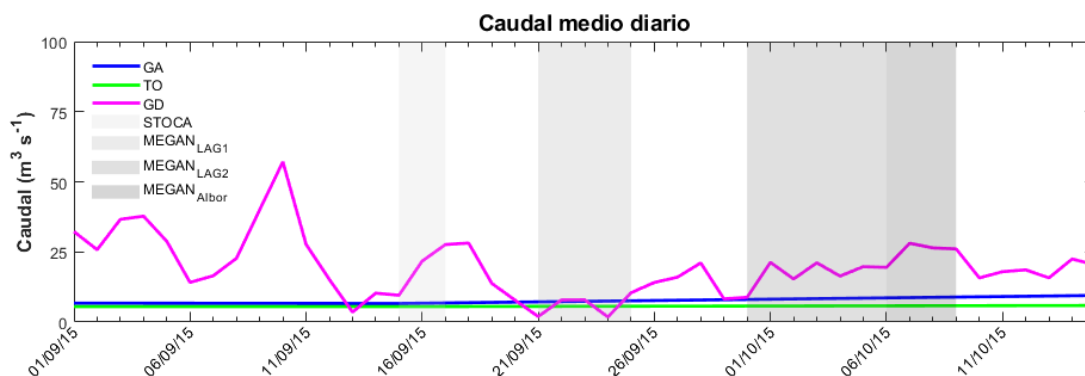
Considerando la circulación en superficie, el flujo medio del EdG está sometido a variabilidad enmarcada principalmente en cuatro bandas de frecuencia. De esta manera, las fluctuaciones en dicho flujo medio dependerán de procesos que tienen lugar en distintas escalas espaciales y temporales (Macías et al., 2016), como son los procesos relacionados con la escala interanual (Renault et al., 2012) y/o estacional (Vázquez-Cuervo et al., 1996; García-Lafuente et al., 1998). La variabilidad del flujo relacionada con el forzamiento subinercial, está ligada a la variabilidad atmosférica, en concreto; los cambios de presión atmosférica en el Mediterráneo occidental y los vientos zonales (Candela et al., 1989; Vargas-Yáñez et al., 2002; García-Lafuente et al., 2002b; Macías et al., 2008; Renault et al., 2012). Por otro lado, los procesos más energéticos en el EdG se enmarcan en la escala mareal (Tejedor et al., 1999; Vélez-Belchi et al., 2005), que inducen fluctuaciones del orden de  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Finalmente, las ondas internas generadas por la interacción de la corriente de marea con la batimetría de la zona (Vázquez et al., 2006), también van a contribuir a la variabilidad del flujo a través del EdG. Estas ondas internas constituyen otro de los factores que afectan a la mezcla de aguas atlánticas y mediterráneas (Macías et al., 2006) y, por tanto, a la variabilidad de la dinámica en el EdG y en áreas circundantes (Vázquez et al., 2006).

De este modo, atendiendo a los forzamientos que afectan a la variabilidad del flujo en el EdG, y a la importancia del transporte de agua atlántica hacia el Mediterráneo (Oguz et al., 2016), este trabajo se ha centrado en las posibles fluctuaciones de las concentraciones de metales desde el GdC hacia el EdG con respecto al forzamiento subinercial, en este caso, el viento zonal sobre la zona de estudio.

### 1) Golfo de Cádiz

Asumiendo que la principal fuente de metales traza en el GdC es la descarga de los ríos circundantes (González-Ortegón et al., 2019) y teniendo en cuenta el aumento en la descarga del GD desde el 8 hasta el 12 de septiembre, es decir, 5 días antes del muestreo en GD (Figura 14), las concentraciones de metales traza en esta área fueron considerables (Figura 7).

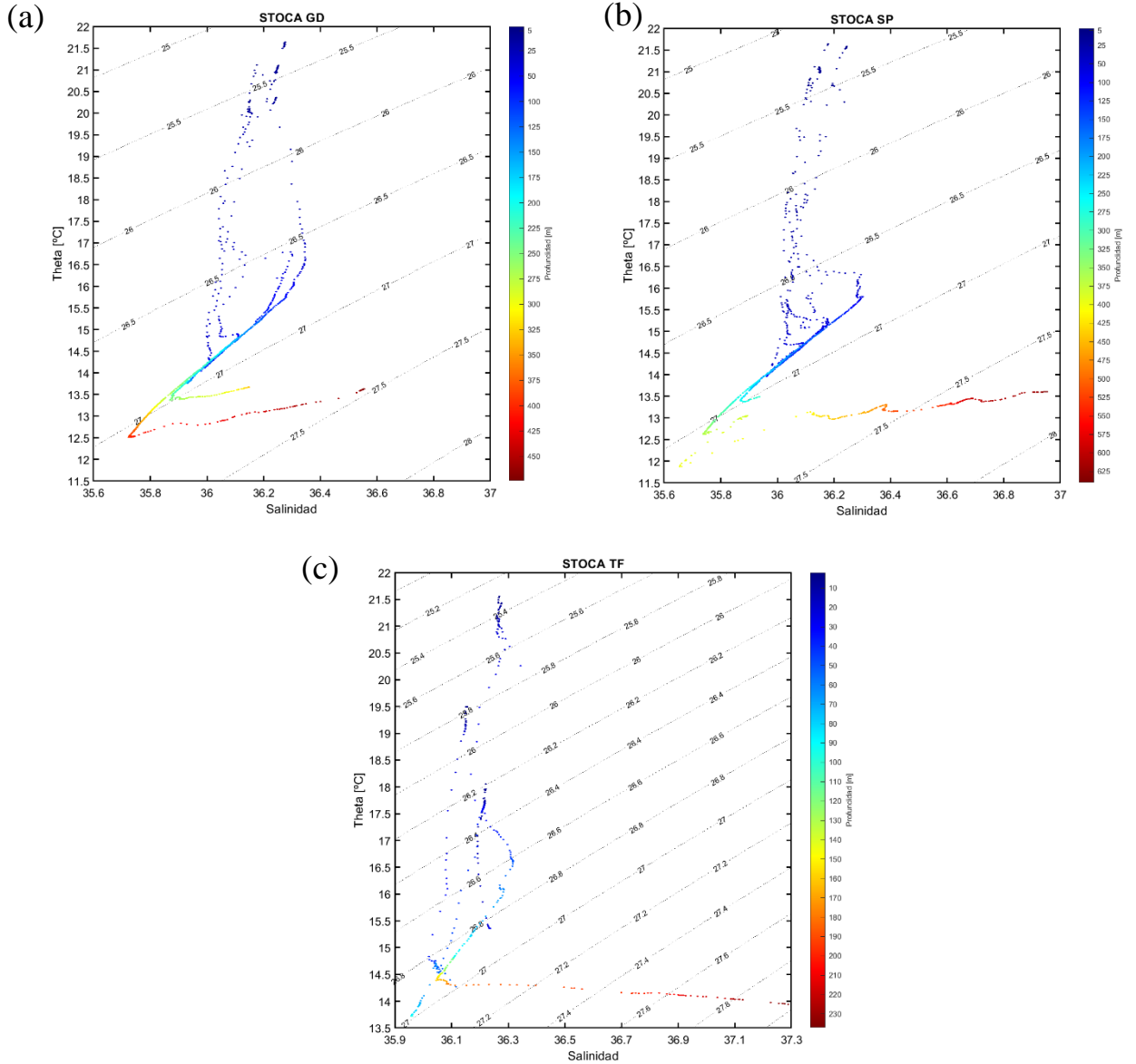




**Figura 14.** Descarga de ríos ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) circundantes al golfo de Cádiz para septiembre y principios de octubre de 2015. Las zonas sombreadas se corresponden con las fechas de los muestreos cuyos datos se han utilizado en este trabajo. La línea azul representa la descarga del Guadiana (GA), la verde, la del Tinto y el Odiel (TO) y la rosa, la descarga correspondiente al Guadalquivir (GD). Los caudales del Guadalquivir se obtuvieron del Sistema Automático de Información Hidrológica de la Cuenca del Guadalquivir (<https://www.chguadalquivir.es/saih/DatosHistoricos.aspx>); los del Guadiana proceden del Sistema Nacional de Información de Recursos Hídricos (<https://snirh.apambiente.pt/>); y los del Tinto-Odiel de la reconstrucción hecha en Laiz et al. (2020).

Sin embargo, estas altas concentraciones de metales no inhibieron la producción primaria, pues, además de que las concentraciones de fluorescencia registradas en GD, SP y TF fueron las más altas de ambas campañas (Figura 12), según Braungardt et al. (2007) las mayores concentraciones de metales traza que podrían inhibir el crecimiento, se dan en la desembocadura del río Tinto y el Odiel. Estos altos niveles de metales en el GdC provocan que haya una disminución de la biodiversidad y que las especies fitoplanctónicas se adapten a estas condiciones. No obstante, estas concentraciones de metales disminuyen hacia la parte más oriental del GdC, permitiendo el desarrollo de los organismos fitoplanctónicos en otras zonas.

De este modo, según (Van Geen et al., 1991) las aguas de la plataforma española del GdC (SSW-*Spanish Shelf Water*), están enriquecidas en metales, y, por tanto, su distribución está sujeta a la circulación superficial propia de la región (Laiz et al., 2020). Asimismo, según Laiz et al. (2020), en situaciones en las que las corrientes costeras se dirigen hacia el sur, el transporte de material hacia el este se ve favorecido. Este hecho coincide con los resultados observados en las muestras analizadas en el GdC del presente estudio, donde la masa de agua superficial se corresponde con la SSW (Figura 15), pues su salinidad, así como su temperatura y su enriquecimiento en Cd, Cu y Zn (Tabla 2) son características de esta masa de agua (Van Geen et al., 1991).



**Figura 15.** Diagrama temperatura – salinidad (T-S) correspondiente a los perfiles registrados en las estaciones de STOCA: (a) Guadalquivir (GD), (b) Sancti-Petri (SP) y (c) Trafalgar (TF).

De este modo, como se observa en la Figura 6a, los vectores indican que la corriente costera se dirigía hacia el sur, lo que implicaría el transporte del SSW rica en metales hacia el Mediterráneo y explicaría los gradientes de costa hacia mar adentro y longitudinal, presentes en GD, SP y TF, en todos los metales estudiados (Tabla 2) (Figura 7).

Por otro lado, atendiendo al descenso de la concentración de metales en TF (Tabla 2) y a la célula ciclónica formada (Figura 6a) en esta estación, el aumento de fluorescencia registrado (Figura 12), podría deberse a la presencia de afloramiento en la zona (Sala et al., 2018; Bolado-Penagos et al., 2020). Dicho afloramiento también fue observado por

Laiz et al. (2020) en una zona de muestreo que coincide con la estación TF del presente estudio. Este afloramiento se caracteriza por ser una zona rica en clorofila-*a* (García et al., 2002) cuyo enriquecimiento es visible en la Figura 13a, con un aumento en la concentración de clorofila-*a* en el área de TF, con respecto a las zonas circundantes. Este aumento de clorofila-*a*, junto con la disminución general de la concentración de metales en todo el radial TF, podría indicar que la concentración de metales está siendo controlada por la actividad biológica. De hecho, como se observa en la Tabla 3, el coeficiente de correlación entre la concentración de fluorescencia y de Fe en TF presenta un valor de  $R^2 = 0.90$ , lo que indica que en esta estación ambas variables estarían muy relacionadas. Este control por parte del fitoplancton constituye el mayor mecanismo de retirada de metales de la columna de agua, junto con el reciclado de los mismos (Morel, 1986). Dichos factores afectan, sobre todo, al Fe y Cu, los cuales presentan perfiles en la columna de agua caracterizados por un descenso en la concentración superficial y un relativo aumento hacia zonas más profundas. Esto se debe a que, por un lado, son consumidos en superficie, como ocurre con el Fe en TF, y regenerados en las capas subsuperficiales. Sin embargo, por otro lado, la tendencia a aumentar en profundidad, típica de los nutrientes y de los metales tipo nutrientes, no está presente en metales como Fe y Cu, pues su concentración a partir los 1000 m de profundidad no cambia significativamente, ya que está controlada por procesos de remineralización del material en capas superiores y por la retirada en forma de material particulado (Bruland y Lohan, 2003). No obstante, para que se produzca dicho aumento de producción primaria, el tiempo de residencia de la masa de agua en TF es fundamental, ya que las corrientes de marea facilitan la formación de una zona de retención que impide desplazamientos del agua costera lejos de TF (Bolado-Penagos et al., 2020).

## 2) Estrecho de Gibraltar

La presencia de estructuras submesoescalares en los bordes costeros del área de TF (Bolado-Penagos et al., 2020), y de Camarinal (alrededor de Punta Paloma, Bruno et al., 2013) afectan a la conexión EdG-MdA. Así, la masa de agua rica en clorofila-*a* y nutrientes puede continuar desplazándose lentamente a lo largo del borde costero entre Tarifa y Algeciras (Sánchez-Román et al., 2009), o bien, fluir hacia el NW del MdA, contribuyendo al aumento de producción primaria en la zona (Bolado-Penagos et al., 2020). Este fenómeno puede observarse en las Figuras 13a y 13b, donde las imágenes de satélite correspondientes a los días 15 y 23 de septiembre, y bajo condiciones de vientos

de poniente, muestran un aumento de clorofila-*a* en todo el borde costero andaluz desde los 7°W hasta los 3.5°W. Por otro lado, como se observa en las Figuras 8, 9 y 10, también se produce una retención de metales en esta área próxima a Tarifa pues, tanto en los puntos de muestreo más cercanos a costa de TNMM, como en LAG1 y LAG2, se detectan los valores más altos de estas estaciones de Co, Cu, Fe y de algunos otros metales, como Cd, Pb y Zn (Tabla 2). Sin embargo, estos máximos de metales en Tarifa son relativos y no se corresponden con máximos absolutos, ya que el aumento del tiempo de retención provocaría también un aumento en la producción primaria y, por tanto, una disminución de la concentración de los metales fundamentales para la vida. De esta forma, su concentración estaría controlada por el consumo por los organismos fitoplanctónicos.

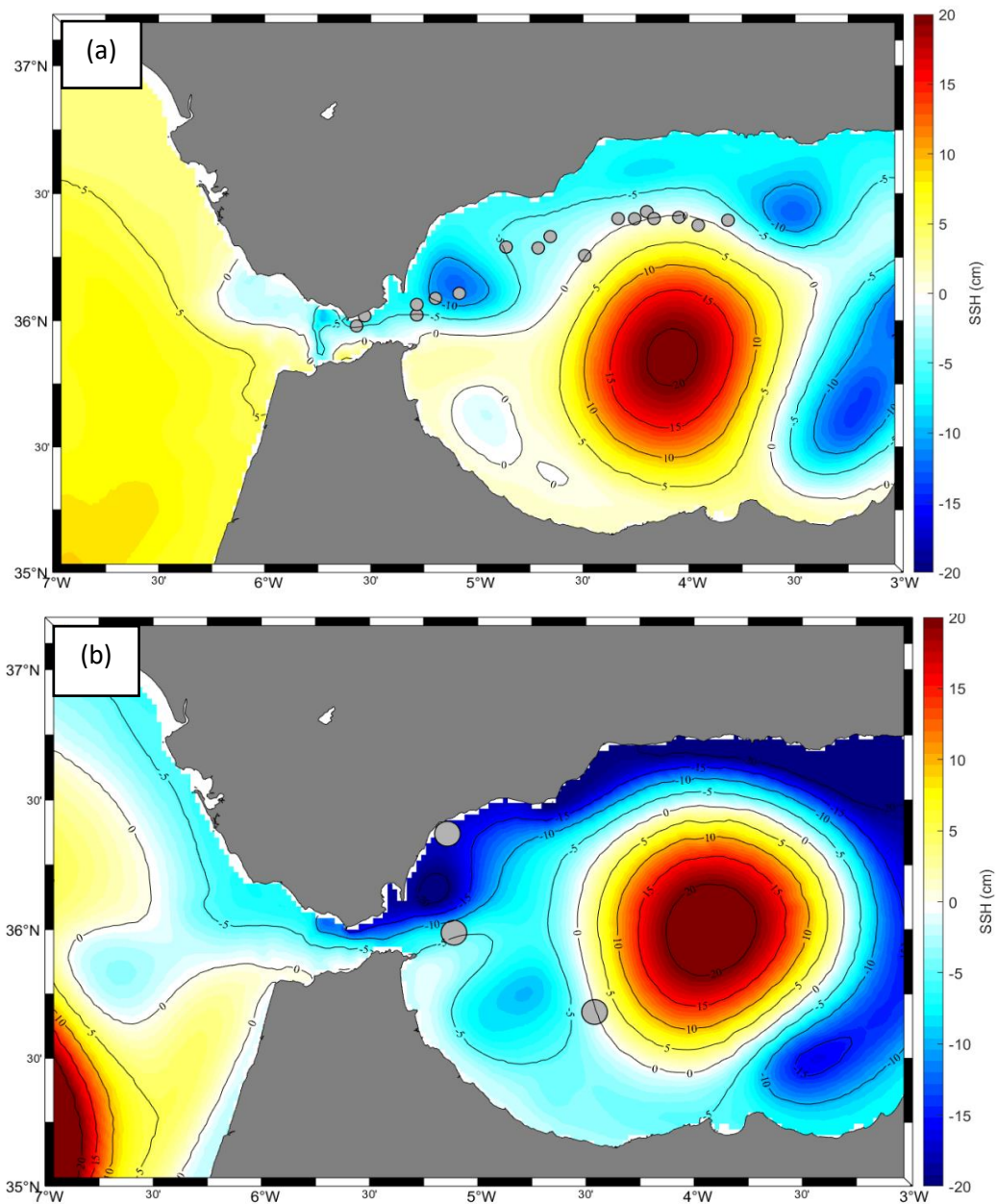
No obstante, dicho transporte hacia el este se ve interrumpido ante la presencia de vientos de levante intensos y persistentes (Bolado-Penagos et al, 2020). De hecho, durante este tipo de eventos, se ha documentado la disminución de la intensidad del flujo atlántico (García-Lafuente et al., 2002b), así como, el desplazamiento del AJ hacia el sur y la posible desconexión del mismo con el WAG (Macías et al., 2016; Bolado-Penagos et al., 2021). De esta manera, las oscilaciones tanto en la componente zonal del viento como sus implicaciones en la corriente a la salida del EdG observadas en la Figura 5, representan esta variabilidad del flujo en el EdG. Además, se ha visto la coincidencia del aumento de los levantes (Figura 5a), con la disminución de la velocidad de la corriente a la salida del EdG y con los cambios en la orientación de la misma, que toma valores desde 90° hasta incluso superar los 180° (Figura 5b), implicando en estos casos, la reversión de la corriente (García-Lafuente et al., 2002a; Lorente et al., 2019). De este modo, la interrupción de dicho transporte a través del borde costero podría haber tenido lugar el 30 de septiembre durante los muestreos en TNMV (Figuras 8, 9 y 10), pues las concentraciones de metales recogidas en el centro del EdG son muy pequeñas y podrían deberse a que el flujo del atlántico pudo verse frenado (García-Lafuente et al., 2002a). Sin embargo, la distribución de los metales en esta estación parece ser muy homogénea y, a pesar de tratarse de valores bajos, en general, no son los más pequeños de ambas campañas. Por tanto, estas variaciones podrían estar relacionadas con el hecho de que, aunque la velocidad del flujo del Atlántico se haya debilitado, en el centro del EdG la velocidad de la corriente sigue siendo muy alta, por lo que el tiempo de residencia es muy corto. Esto podría impedir la acumulación de estos metales, de la misma manera que se

dificulta la producción de biomasa por parte de los organismos fitoplanctónicos estudiados en el trabajo de Echevarría et al. (2002).

Asimismo, el desplazamiento del AJ hacia el sur se debe a la presencia de estructuras submesoescalares a la salida del EdG (Sánchez-Garrido et al., 2013; Bolado-Penagos et al., 2021), además de a una disminución de la intensidad de la entrada de agua del Atlántico (Vargas-Yáñez et al., 2002; Vélez-Belchí et al., 2005) y al aumento de la presión atmosférica en la cuenca del Mediterráneo (Macías et al., 2008). Estas estructuras submesoescalares que podrían modificar la entrada del AJ, incluyen, por un lado, la contracorriente que se extiende desde el borde costero del NW del MdA hasta Punta Carnero, identificada a partir de boyas de deriva por Reyes (2015) y documentada más recientemente por otros autores (Chioua et al., 2017; Lorente et al., 2019; Bolado-Penagos et al., 2021) y, por otro lado, la célula ciclónica que se forma cuando el flujo atlántico interactúa con esta contracorriente a la salida del EdG (Soto-Navarro et al., 2016; Chioua et al., 2017). De este modo, como se observaba en las Figuras 6d, 6e y 6f, cuando el flujo atlántico sale del EdG, los vectores del AJ se unen con los de la contracorriente costera que fluye hasta Punta Carnero y forman el giro ciclónico mencionado anteriormente, visible de este modo, a través del modelo numérico SAMPA (Soto-Navarro et al., 2016). Esto tiene lugar durante los dos eventos de vientos de levante (Figura 5a), y se hace más evidente cuando la componente zonal de la corriente se debilita y se orienta entre 135° y 180° con respecto al norte geográfico (Figura 5b). Así, la localización de este giro ciclónico coincide con el aumento en la concentración de metales en las fases lagrangianas a la salida del EdG (Figuras 8, 9 y 10) durante los días 25 de septiembre (en el caso de LAG1) y, 2 de octubre (LAG2). Por lo tanto, esta zona podría tratarse de una zona de retención, pues estos puntos de muestreo se corresponden con algunas de las concentraciones de fluorescencia más altas obtenidas en LAG1 y LAG2. Sin embargo, los máximos valores de fluorescencia (Figura 12) se dan en los puntos de muestreo situados en la parte más oriental de la salida del EdG que, además, se corresponden con valores de Fe y Cu inferiores (Figuras 9 y 10), lo que implicaría un control de la concentración de estos metales por parte de los organismos fitoplanctónicos (Sunda, 1989; Chester, 1990; Whitfield, 2001), así como un aumento del tiempo de residencia, que permitiría el crecimiento de dicho fitoplancton (Echevarría et al., 2002) (Figura 13d) debido a la presencia de la célula ciclónica al este del EdG (Bolado-Penagos et al., 2021). Este vórtice ciclónico a la salida del EdG, puede identificarse a través de la salida de la

simulación numérica de SAMPA para la media de la SSH (cm) durante los días del muestreo en LAG2 (Figura 16a). Según Bolado-Penagos et al. (2021), en presencia de viento de levante, cuando los valores de la SSH cerca de la costa NW del MdA ascienden (siendo la SSH mayor que en ausencia de levantes), indican la presencia de dicha celda ciclónica a la salida del EdG. En nuestro caso, en la parte más occidental del MdA (Figura 16a), se observa cómo los puntos de muestreo a la salida del EdG que presentan altos valores de Cu y Fe (Figuras 9b y 10b) y menores de Co (Figura 8b), se encuentran en una zona de retención (con una SSH de -10 cm), motivo por el cual también se favorece el crecimiento de fitoplancton (Figura 13d).

Al norte de esta lengua de clorofila-*a* (Figura 13d) donde se encuentran las altas concentraciones de metales, también hay un pequeño incremento de la concentración de clorofila-*a* pero ésta no es suficiente como para que haya una disminución de los metales. Sin embargo, en el caso del Co en particular, los máximos de ambas fases lagrangianas se encuentran en los últimos puntos de muestreo (Figura 9), donde la concentración de fluorescencia es mínima. A su vez, los mínimos de Co coinciden con valores de fluorescencia relativamente altos (Figura 12a). Esto puede deberse a que el Co participa en la síntesis de vitamina B12 y en las reacciones de transferencia de C e H (Sunda, 1989). Por tanto, parte del Co es retirado e incorporado rápidamente en organismos, como los flagelados autótrofos que, según concluyeron Twining y Baines (2013), presentan un alto contenido en Co. Asimismo, a pesar de que el Co es fundamental para el desarrollo de la vida, presenta concentraciones muy bajas (Figura 9), ya que se trata del metal de transición en disolución menos abundante en el océano (Bruland y Lohan, 2003). Además, pertenece al grupo de metales reciclables (Wong, 1983) y, más del 90% del contenido de Co de todo el océano se encuentra formando complejos junto a ligandos orgánicos, por lo que su abundancia en disolución es mínima (Bruland y Lohan, 2003). Por lo tanto, su baja concentración en los puntos donde la fluorescencia es máxima puede estar ligada o bien a que, el Co es poco abundante, o bien a los procesos de retirada o adsorción de Co que ocurren en el medio marino.



**Figura 16.** Media de SSH (*Sea Surface Height*, cm) (a) durante los días 1 y 6 de octubre de 2015 - LAG2. Los círculos grises representan la localización de los puntos de muestreo en LAG2. (b) Durante los días 6 y 9 de octubre de 2015 (ciclos diarios en el mar de Alborán). Los círculos grises representan la localización de los puntos de muestreo en AL1, AL2 y AL3.

### 3) Mar de Alborán

Por otro lado, ante la mencionada modificación de la entrada del AJ hacia el sur, el esquema de circulación se desestabiliza y el afloramiento del NW del MdA se desplaza hacia mar abierto (Sarhan et al., 2000). Este desplazamiento puede apreciarse en la Figura 6, pues mientras la corriente media el día 15 de septiembre (Figura 6a) muestra un giro ciclónico en esta área, tras el evento de vientos de levante (Figura 5a), la corriente media el 3 de octubre representa un giro ciclónico muy separado de costa (Figura 6e). Este giro

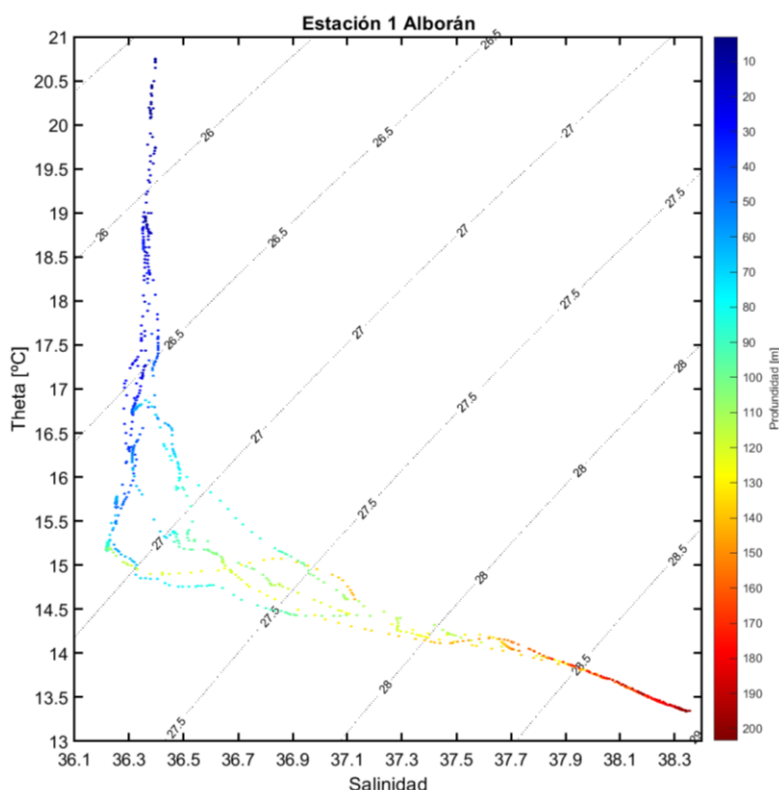
desplazado también puede visualizarse en la Figura 13c, del 30 de septiembre, donde la concentración de clorofila-*a* se encuentra más alejada de costa. De hecho, en esta misma área, en LAG2, entre las líneas batimétricas de -500 m y -1000 m (entre 5°W y 4°W), se recogieron valores de Co, Cu y Fe intermedios (Figuras 8b, 9b y 10b) correspondientes a la región que presenta una concentración de clorofila-*a* mayor a las zonas circundantes (Figura 13d). Por lo tanto, el giro desplazado hacia mar adentro podría estar actuando como una zona de retención que permite el crecimiento de organismos fitoplanctónicos y el consiguiente control de la concentración de metales en superficie. Dicha inclusión de clorofila-*a* hacia el centro del MdA llega incluso a fertilizar zonas próximas al WAG normalmente de naturaleza oligotrófica (Oguz et al., 2017; Bartual et al., 2020; Bolado-Penagos et al., 2021).

Asimismo, Peliz et al. (2013) detectaron, ante los cambios en las tasas de transporte a la salida del EdG, la presencia de estructuras submesoescalares de corta duración provocadas por las inestabilidades de los giros anticiclónicos de mayor escala. De este modo, cuando la intensidad del transporte superficial del AJ es moderada, el CCG es desplazado a zonas más cerca del WAG, aumentando en algunos casos su tamaño (Renault et al., 2012; Peliz et al., 2013). Así, como se puede observar en la Figura 6e, los vectores al NE del WAG parecen seguir una circulación ciclónica, indicando una parte de dicho CCG. Coincidiendo con esta zona, las concentraciones más altas de metales durante la fase LAG2 se recogieron en los últimos puntos de muestreo, próximos al banco de Djibouti, (Figuras 8b, 9b y 10b), lo que podría indicar que se trata de una zona de retención. Esta posible zona de retención situada sobre los 4°W, cerca del margen norte del MdA, se puede observar en la Figura 16a a través de la media de la SSH para los días que duró el muestreo en LAG2. Así, se visualiza un hundimiento de la masa de agua en esta zona, indicando la presencia de un giro con vorticidad positiva, ya que la SSH disminuye hacia el centro del giro. Sin embargo, los valores de fluorescencia en esta célula ciclónica no son significativamente altos, pues, a pesar de tener un contenido en Fe, Cu y Co suficiente, y de tratarse de un área muy productiva en condiciones de vientos de poniente (Oguz et al., 2017), en este caso apenas se sobrepasan los  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  (Figura 12). No obstante, esta concentración de fluorescencia es mayor a la registrada en otras zonas circundantes como las del centro del WAG (por ejemplo, en AL3, Figura 12), que según Oguz et al. (2017), es la región menos productiva del MdA. Estos autores atribuyen dicho aumento relativo de clorofila-*a* en las zonas de retención del borde norte del MdA,



bajo condiciones de vientos de levante, a la presencia de procesos de frontogénesis entre las estructuras mesoescalares, producto del forzamiento de estos vientos y a los cambios en el transporte a través del EdG.

Por otro lado, durante los ciclos diarios del MdA, el AJ se encontraba orientado hacia el este con una velocidad alta (Figura 6f), al igual que el flujo del Atlántico (Figura 5b). Por tanto, teniendo en cuenta que el AJ favorece el enriquecimiento biológico del MdA (Oguz et al. 2016) y que el transporte de masa depende tanto de su intensidad como de su ángulo de incidencia (Sánchez-Román et al., 2009; Macías et al., 2016), se deduce que el transporte de metales hacia AL1 también debió verse afectado. Este cambio en la orientación y en la intensidad del AJ, coincide con los vientos de poniente, y parece haber facilitado la llegada de metales hacia el MdA. De hecho, las concentraciones de metales, concretamente las de Co, Cu, y Fe, obtenidas en AL1 (Figura 11), han resultado ser muy similares a las encontradas en estaciones del Atlántico asociadas a puntos de muestreo de mar abierto de TF (Figura 7), y TNMV (Figuras 8b, 9b, 10b), al igual que las concentraciones de fluorescencia (Figura 12). De esta forma, tras la finalización del evento de vientos de levante que frenaron la entrada de agua atlántica, el AJ comienza a fluir con alta intensidad (Figura 6f), pudiendo haber transportado la masa de agua atlántica con su contenido de metales hacia el centro del MdA. Asimismo, según se observa en el diagrama T-S de la Figura 17, la masa de agua que corresponde a las muestras analizadas en AL1, es la SAW (*Surface Atlantic Water*- Agua Superficial Atlántica), pues en superficie, su temperatura alcanza 20°C ( $T > 18^{\circ}\text{C}$ ) y su salinidad es próxima a 36.5 (Perkins et al., 1989; Vélez-Belchí et al., 2005). Según Laiz et al. (2020) la SAW se asocia a una concentración de metales muy baja y, además, es característica de las estaciones localizadas en mar abierto, fuera de la plataforma continental, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el presente estudio.

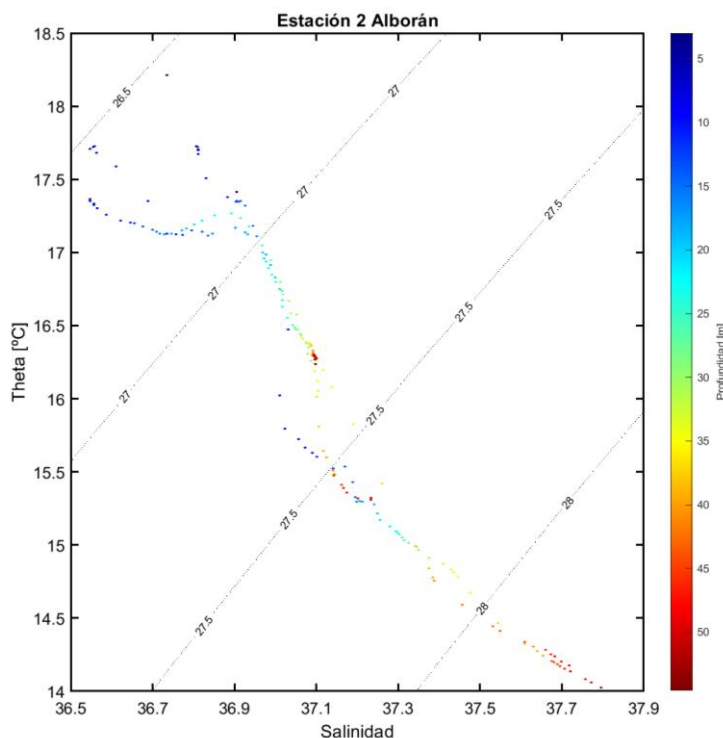


**Figura 17.** Diagrama de temperatura – salinidad (T-S) correspondiente a los perfiles registrados en la estación AL1.

Asimismo, atendiendo a la Figura 16b, se observa cómo la media de la SSH correspondiente a los ciclos diarios del MdA presentó, en el centro del EdG, un valor superior a la de las aguas cercanas a costa, en consonancia con estudios previos (Bolado-Penagos et al., 2021). Esta diferencia en la SSH, junto con la corriente a la salida del EdG y el AJ, ambos dirigidos hacia el este (Figuras 5a y 6f), sumado al diagrama T-S propio de las aguas fuera de la plataforma, explicarían por qué AL1, a pesar de estar recibiendo directamente agua del flujo a la salida del EdG, presente una concentración de metales propia de aguas de naturaleza atlántica y no esté enriquecida con el material de los bordes costeros como en otros trabajos (Bolado-Penagos et al., 2020).

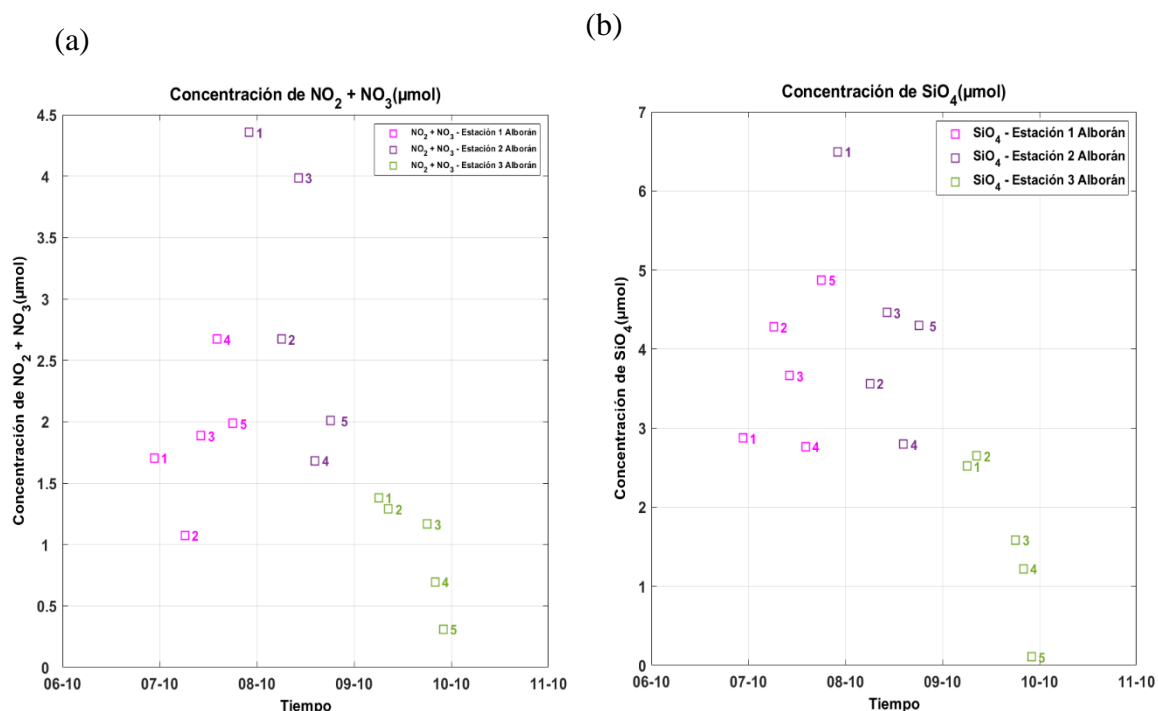
Por el contrario, en la estación AL2, la masa de agua superficial no parece ser la SAW, sino una mezcla de aguas modificadas (Figura 18). La presencia de aguas modificadas en superficie, junto con la abundante concentración de metales traza encontrada en AL2 (Figura 11), no concuerda con la situación de afloramiento bajo la que debería de hallarse esta estación situada en la costa de Estepona (Sarhan et al., 2000). Esto se debe probablemente a que tras los eventos de viento de levante, dicho afloramiento sigue desplazado hacia el sur (Sarhan et al., 2000) y por tanto, la concentración de metales no

está siendo controlada por la actividad biológica si no por procesos de advección (Geibert, 2018).



**Figura 18.** Diagrama de temperatura – salinidad (T-S) correspondiente a los perfiles registrados en la estación AL2.

Asimismo, este aumento de la concentración de metales puede deberse a que la contracorriente costera que aparece desde el NW del MdA hasta Punta Carnero, debida al forzamiento de los vientos de levante durante los días previos (Bolado-Penagos et al., 2021), puede favorecer la acumulación de dichos metales. De hecho, al norte de la salida del EdG (Figura 16b), se observa la presencia del giro ciclónico formado por la interacción del flujo atlántico con dicha contracorriente (con una SSH de -20 cm) (Bolado-Penagos et al., 2021), motivo por el cual también se podría haber favorecido la acumulación de dichos metales en AL2. Sin embargo, tras este aumento, sobre todo de la concentración de Fe, no hay un aumento significativo de fluorescencia (Figura 12). Además, las concentraciones de Co y Cu son intermedias por lo que no podría darse la inhibición del crecimiento de fitoplancton provocada por un aumento de la concentración de estos metales que pudiera llegar a convertirlos en tóxicos (Morel, 1986; González-Dávila, 1995). De esta manera, atendiendo a las concentraciones de nutrientes (Figura 19), se observa que la concentración de nitratos y nitritos es alta, pero, al igual que le ocurre a la concentración de Si, tiende a disminuir en esta estación.



**Figura 19.** Concentración de (a)  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$  (b)  $\text{SiO}_4$  en las estaciones del mar de Alborán.

Esto puede deberse a que, según Hutchins y Bruland (1998) tras el aumento de la concentración de Fe en una zona donde normalmente éste es limitante, se produce un aumento de la biomasa de diatomeas, y un descenso de la concentración de nitratos y silicatos. Sin embargo, otros organismos fitoplanctónicos como dinoflagelados, cianobacterias y nanoplancton eucariota no responden de la misma manera y no experimentan un aumento como el de las diatomeas. Este posible aumento de la biomasa de diatomeas coincide con el reciente trabajo de Bartual et al. (2020) quienes detallaron en la misma zona de estudio, durante este periodo, un dominio de las diatomeas sobre el resto de organismos fitoplanctónicos. En este trabajo se concluyó además que, debido a la baja presencia de clorofila activa registrada, la comunidad fitoplanctónica, se encontraba fisiológicamente estresada, indicando condiciones fotosintéticas no óptimas, sobre todo en zonas más oligotróficas próximas al WAG. De este modo, el aumento de Fe por la acumulación debida a la contracorriente costera, implicaría concentraciones de fluorescencia intermedias, como puede observarse en la Figura 12c, pero que no son máximas.

Del mismo modo, en zonas más oligotróficas, como puede ser el WAG, la concentración de clorofila-*a* es muy baja (Oguz et al., 2016) y, aunque en determinadas ocasiones pueda

ser fertilizada por la advección de zonas adyacentes (Oguz et al., 2017; Bolado-Penagos et al., 2021), en la última estación de ambas campañas, AL3, las concentraciones de fluorescencia registradas (Figura 12) al igual que las concentraciones de metales (Figura 11), fueron generalmente bajas. Cabe destacar, sobre todo el Fe, pues es el principal metal para el desarrollo de la vida (Sunda, 1989) y en zonas oligotróficas es retirado rápidamente del medio (Hutchins y Bruland, 1998). Sin embargo, las concentraciones de otros metales traza, como Zn y Cu, destacaron sobre el resto de metales, pues a pesar de tratarse de una zona oligotrófica, sus concentraciones fueron muy similares a las encontradas en LAG1 y en TNMM (Tabla 2 y Figura 9a). Teniendo en cuenta, la baja correlación entre la concentración de Cu y la fluorescencia en esta estación, así como la baja concentración de clorofila registrada (Figura 13e), se deduce que en esta zona no hay un consumo activo que esté retirando del medio las concentraciones de Cu y Zn. De hecho, según Bartual et al. (2020), la comunidad fitoplanctónica se encontraba, como se ha comentado, fisiológicamente estresada, en particular, en esta zona (localizada en el WAG), presentando además, menor abundancia de diatomeas que en AL1 y AL2. Del mismo modo, en aguas con bajo contenido en nutrientes (Figura 19), estos metales suelen quedar retenidos debido a la ineficiencia de la retirada del medio por la actividad biológica, y por el bajo grado de reciclado de nutrientes en determinadas zonas del Mediterráneo (Boyle et al., 1985), lo que podría explicar los valores observados.

## 5. CONCLUSIONES

La hipótesis de partida del presente trabajo se ha basado en que el transporte de metales traza en la capa superficial del borde costero del EdG y de la parte occidental del MdA, depende no sólo de la dirección e intensidad de las corrientes superficiales de la zona, sino también de la dirección e intensidad de los vientos zonales que intervienen en la conexión entre ambas partes, de modo que los metales traza del GdC estarían relacionados con los del MdA.

El estudio de los resultados ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- 1) La concentración de metales del MdA está relacionada con la concentración de los mismos en el EdG y el GdC. En general, las mayores concentraciones de metales traza se dan en el GdC y en las regiones del MdA más próximas al EdG. Además de seguir un gradiente longitudinal y costero, la distribución de metales traza, sobre todo, las de Fe, Cu y Co pertenecientes a las aguas de la plataforma continental del GdC (SSW), influye en la distribución de las mismas en el MdA. Dado que el AJ es la principal fuente de enriquecimiento biológico en el MdA, también afecta a la abundancia de metales traza en disolución.
- 2) Los procesos que tienen lugar en TF resultan ser fundamentales para explicar el transporte hacia el este, pues la concentración de los metales como el Fe, Cu y Co depende directamente de la fluorescencia. De forma que, en esta región, las concentraciones traza de estos metales son controladas tanto por la actividad biológica como por procesos advectivos, así como por la interrupción/ conexión entre el EdG y MdA detallada por otros autores.
- 3) La variabilidad de las concentraciones de metales traza a su paso a través del EdG depende de la intensidad del flujo del Atlántico, y, a su vez, de los vientos zonales. De manera que, en situaciones en las que la corriente en el EdG y, el AJ se vean frenadas debido a los forzamientos subinerciales (vientos zonales de levante), en general, las concentraciones de metales provenientes del GdC y del borde costero del EdG serán menores en el MdA.
- 4) El efecto del viento de levante también puede provocar el aumento de la concentración de metales en el NW del MdA, debido a la contracorriente costera que fluye por todo el litoral andaluz hasta Punta Carnero. Asimismo, cuando este forzamiento subinercial favorezca la formación de nuevas estructuras submesoescalares en el margen norte del MdA, como el giro ciclónico a la salida

del estrecho o el aumento y/o desplazamiento de otras estructuras mesoescalares propias del MdA (como el CCG y el alforamiento de Estepona), los metales traza se verán afectados. Así, aquellos que provengan de zonas adyacentes a estas estructuras quedarán retenidos en ellas y, o bien se acumularán o bien serán retirados por organismos fitoplanctónicos, provocando un aumento de la productividad primaria.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Aparicio-González, A., Duarte, C. M., & Tovar-Sánchez, A. (2012). Trace metals in deep ocean waters: A review. *Journal of Marine Systems*, 100–101, 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.03.008>
- Bartual, A., Hernanz-Torrijos, M., Sala, I., Ortega, M. J., González-García, C., Bolado-Penagos, M., López-Urrutia, A., Romero-Martínez, L., Lubián, L. M., Bruno, M., Echevarría, F., & García, C. M. (2020). Types and distribution of bioactive polyunsaturated aldehydes in a gradient from mesotrophic to oligotrophic waters in the Alborán Sea (Western Mediterranean). *Marine Drugs*, 18(3). <https://doi.org/10.3390/md18030159>
- Bolado-Penagos, M., González, C. J., Chioua, J., Sala, I., Jesús Gomiz-Pascual, J.J., Vázquez, Á., & Bruno, M. (2020). Submesoscale processes in the coastal margins of the Strait of Gibraltar. The Trafalgar – Alboran connection. *Progress in Oceanography*, 181. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2019.102219>
- Bolado-Penagos, M., Sala, I., Gomiz-Pascual, J. J., Romero-Cózar, J., González-Fernández, D., Reyes-Pérez, J., Vázquez, Á., & Bruno, M. (2021). Revising the effects of local and remote atmospheric forcing on the Atlantic Jet and Western Alboran Gyre dynamics. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 126, e2020JC016173. <https://doi.org/10.1029/2020JC016173>
- Boyle, E. A., Chapnick, S. D., Bai, X. X., & Spivack, A. (1985). Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, 74(4), 405–419. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(85\)80011-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(85)80011-X)
- Braungardt, C. B., Achterberg, E. P., Gledhill, M., Nimmo, M., Elbaz-Poulichet, F., Cruzado, A., & Velasquez, Z. (2007). Chemical speciation of dissolved Cu, Ni, and Co in a contaminated estuary in southwest Spain and its influence on plankton communities. *Environmental Science and Technology*, 41(12), 4214–4220. <https://doi.org/10.1021/es063042h>
- Bruland, K. W., & Lohan, M. C. (2003). Controls of Trace Metals in Seawater. *Treatise on Geochemistry*, 6–9, 23–47. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/06105-3>
- Bruno, M., Chioua, J., Romero, J., Vázquez, A., Macías, D., Dastis, C., Ramírez-Romero, E., Echevarria, F., Reyes, J., & García, C. M. (2013). The importance of sub-mesoscale processes for the exchange of properties through the Strait of Gibraltar.



<https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.06.006>

- Buck, C. S., Landing, W. M., Resing, J. A., & Measures, C. I. (2010). The solubility and deposition of aerosol Fe and other trace elements in the North Atlantic Ocean: Observations from the A16N CLIVAR/CO2 repeat hydrography section. *Marine Chemistry*, 120(1–4), 57–70. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.08.003>
- Candela, J., Winant, C. D., & Bryden, H. L. (1989). Meteorologically forced subinertial flows through the Strait of Gibraltar. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 94(C9), 12667–12679. <https://doi.org/10.1029/JC094iC09p12667>
- Chester, R. (1990). Trace elements in the oceans. In *Marine Geochemistry* (pp. 346–421). [https://doi.org/10.1007/978-94-010-9488-7\\_11](https://doi.org/10.1007/978-94-010-9488-7_11)
- Chioua, J., Ruiz, M. I., Alvarez, E., Dastis, C., Gonz, C. J., Bruno, M., Yanguas, F., Romero, J., & Alvarez, O. (2017). Water exchange between Algeciras Bay and the Strait of Gibraltar : A study based on HF coastal radar. *Estuarine , Coastal and Shelf Science*, 196, 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2017.06.030>
- Cincinelli, A., Stortini, A. M., Perugini, M., Checchini, L., & Lepri, L. (2001). Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn - (Tyrrhenian Sea). *Marine Chemistry*, 76(1–2), 77–98. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00049-4](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00049-4)
- Da Silva, J.J.R.F., Williams, R.J.P., 2001. *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life*. Oxford University Press, USA
- Dastis, C., Bruno, M., Izquierdo, A., & Reyes, E. (2018). Influence of the atmospheric pressure fluctuations over the Mediterranean Sea on the mesoscale water dynamics of the strait of Gibraltar and the Alboran Sea. *Фундаментальная И Прикладная Гидрофизика*, 1, 28–39. <https://doi.org/10.7868/S2073667318010033>
- Echevarría, F., García Lafuente, J., Bruno, M., Gorsky, G., Goutx, M., González, N., García, C. M., Gómez, F., Vargas, J. M., Picheral, M., Striby, L., Varela, M., Alonso, J. J., Reul, A., Cózar, A., Prieto, L., Sarhan, T., Plaza, F., & Jiménez-Gómez, F. (2002). Physical-biological coupling in the Strait of Gibraltar. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(19), 4115–4130. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00145-5](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00145-5)
- Flexas, M. M., Gomis, D., Ruiz, S., Pascua, A., & León, P. (2006). In situ and satellite observations of the eastward migration of the Western Alboran Sea Gyre. *Progress in Oceanography*, 70, 486–509. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2006.03.017>

- García-Lafuente, J., Cano, N., Vargas, M., Rubín, J. P., & Hernández-Guerra, A. (1998). Evolution of the Alboran Sea hydrographic structures during July 1993. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 45(1), 39–65. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(97\)00216-](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(97)00216-)
- García-Lafuente, J., Delgado, J., & Criado, F. (2002a). Inflow interruption by meteorological forcing in the Strait of Gibraltar. *Geophysical Research Letters*, 29(19), 2–5. <https://doi.org/10.1029/2002GL015446>
- García-Lafuente, J. G., Delgado, J., Vargas, J. M., Vargas, M., Plaza, F., & Sarhan, T. (2002b). Low-frequency variability of the exchanged flows through the Strait of Gibraltar during CANIGO. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 49(19), 4051–4067. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00142-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00142-X)
- García, C. M., Prieto, L., Vargas, M., Echevarría, F., García-Lafuente, J., Ruiz, J., & Rubín, J. P. (2002). Hydrodynamics and the spatial distribution of plankton and TEP in the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *Journal of Plankton Research*, 24(8), 817–833. <https://doi.org/10.1093/plankt/24.8.817>
- Geibert, W. (2018). Processes that regulate trace element distribution in the ocean. *Elements*, 14(6), 391–396. <https://doi.org/10.2138/gselements.14.6.391>
- González-Dávila, M. (1995). The role of phytoplankton cells on the control of heavy metal concentration in seawater. *Marine Chemistry*, 48(3–4), 215–236. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00045-F](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00045-F)
- González-Ortegón, E., Laiz, I., Sánchez-Quiles, D., Cobelo-Garcia, A., & Tovar-Sánchez, A. (2019). Trace metal characterization and fluxes from the Guadiana, Tinto-Odiel and Guadalquivir estuaries to the Gulf of Cadiz. *Science of the Total Environment*, 650, 2454–2466. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.290>
- Heburn, G. & La Violette, P.(1990). Variations in the structure of the anticyclonic gyres found in the Alboran Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 95, 1599–1613. <https://doi.org/10.1029/JC095iC02p01599>
- Hutchins, D. A., & Bruland, K. W. (1995). Fe, Zn, Mn and N transfer between size classes in a coastal phytoplankton community: trace metal and major nutrient recycling compared. *Journal of Marine Research*, 53(2), 297–313. <https://doi.org/10.1357/0022240953213197>
- Hutchins, D. A., & Bruland, K. W. (1998). Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/31203>

- Hutchins, David A., DiTullio, G. R., & Burland, K. W. (1993). Iron and regenerated production: Evidence for biological iron recycling in two marine environments. *Limnology and Oceanography*, 38(6), 1242–1255. <https://doi.org/10.4319/lo.1993.38.6.1242>
- Instituto Español de Oceanografía. (2018). *PLAN DE CAMPAÑA STOCA* (Vol. 201812).
- IOC SCOR. (2010). IAPSO: The international thermodynamic equation of seawater–2010: Calculation and use of thermodynamic properties, Intergovernmental Oceanographic Commission, Manuals and Guides No. 56. *UNESCO, Manuals and Guides*, 56, 1–196.
- Laiz, I., Plecha, S., Teles-Machado, A., González-Ortegón, E., Sánchez-Quiles, D., Cobelo-García, A., Roque, D., Peliz, A., Sánchez-Leal, R. F., & Tovar-Sánchez, A. (2020). The role of the Gulf of Cadiz circulation in the redistribution of trace metals between the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea. *Science of the Total Environment*, 719(134964). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134964>
- Lorente, P., Piedracoba, S., Sotillo, M. G., & Enrique, Á. (2019). Long-Term Monitoring of the Atlantic Jet through the Strait of Gibraltar with HF Radar Observations. *Journal of Marine Science and Engineering*, 7(11), 3,. <https://doi.org/10.3390/jmse7010003>
- Macías, D., Bruno, M., Echevarría, F., Vázquez, A., & García, C. M. (2008). Meteorologically-induced mesoscale variability of the North-western Alboran Sea (southern Spain) and related biological patterns. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 78(2), 250–266. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.12.008>
- Macías, D., García-Gorriz, E., & Stips, A. (2016). The seasonal cycle of the Atlantic Jet dynamics in the Alboran Sea : direct atmospheric forcing versus Mediterranean thermohaline circulation. *Ocean Dynamics*, 66(2), 137–151. <https://doi.org/10.1007/s10236-015-0914-y>
- Macias, D., García, C. M., Echevarría Navas, F., Vázquez-López-Escobar, A., & Bruno Mejías, M. (2006). Tidal induced variability of mixing processes on Camarinal Sill (Strait of Gibraltar): A pulsating event. *Journal of Marine Systems*, 60(1–2), 177–192. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2005.12.003>
- Mackey, K. R. M., Chien, C. Te, Post, A. F., Saito, M. A., & Paytan, A. (2015). Rapid and gradual modes of aerosol trace metal dissolution in seawater. *Frontiers in Microbiology*, 6(JAN), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2014.00794>
- Migon, C. (2005). Trace metals in the Western Mediterranean Sea. *Toxicological &*

- Environmental Chemistry*, 28(2–3), 87–93.  
<https://doi.org/10.1080/02772249009357592>
- Morel, F. M. M. (1986). Trace Metals Phytoplankton interactions an overview. *Elsevier Oceanography Series*, 43, 177-189. [https://doi.org/10.1016/S0422-9894\(08\)70753-0](https://doi.org/10.1016/S0422-9894(08)70753-0)
- Morel, F. M. M., Milligan, A. J., & Saito, M. A. (2003). Marine Bioinorganic Chemistry: The Role of Trace Metals in the Oceanic Cycles of Major Nutrients. *Treatise on Geochemistry*, 6–9, 113–143. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/06108-9>
- Oguz, T., Mourre, B., & Tintoré, J. (2016). Upstream control of the frontal jet regulating plankton production in the Alboran Sea (Western Mediterranean). *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 121(9), 6762–6778. <https://doi.org/10.1002/2016JC012132>.Received
- Oguz, Temel, Mourre, B., & Tintoré, J. (2017). Modulation of frontogenetic plankton production along a meandering jet by zonal wind forcing: An application to the Alboran Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 122(8), 6594–6610. <https://doi.org/10.1002/2017JC012866>
- Parrilla, G. E. de O., & Kinder, T. H. (Oceanography D. O. S. D. (1988). *The Physical Oceanography of the Alboran Sea*.
- Pawlowicz, R. (2010). What every oceanographer needs to know about TEOS-10 (The TEOS-10 Primer). *Water*, 10(April), 1–9.
- Peliz, A., Boutov, D., & Teles-machado, A. (2013). The Alboran Sea mesoscale in a long term high resolution simulation : Statistical analysis. *Ocean Modelling*, 72, 32–52. <https://doi.org/10.1016/j.ocemod.2013.07.002>
- Perkins, H., Kinder, T. H., & La Violette, P. (1989). The Atlantic Inflow in the Western Alboran Sea. *Journal of Physical Oceanography*, 20(1), 242–263.
- Puertos del Estado, Instituto Hidrográfico Portugal, & Universidad de Cádiz. (2013). *Proyecto TRADE (Trans-regional RAdars for Environmental applications)*.
- Renault, L., Oguz, T., Pascual, A., Vizoso, G., & Tintore, J. (2012). Surface circulation in the Alborán Sea ( western Mediterranean ) inferred from remotely sensed data. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 117, C08009. <https://doi.org/10.1029/2011JC007659>
- Reyes, M. (2015). *Modelado de alta resolución para el estudio de la respuesta oceánica al forzamiento del viento en el Estrecho de Gibraltar*. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz.

- Sala, I., Navarro, G., Bolado-Penagos, M., Echevarría, F., & García, C. M. (2018). High-chlorophyll-area assessment based on remote sensing observations: The case study of Cape Trafalgar. *Remote Sensing*, *10*(2). <https://doi.org/10.3390/rs10020165>
- Sánchez-Garrido, J. C., García, J., Álvarez, E., García, M., & Santos, F. J. D. L. (2013). Progress in Oceanography What does cause the collapse of the Western Alboran Gyre ? Results of an operational ocean model. *Progress in Oceanography*, *116*, 142–153. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.07.002>
- Sánchez-Román, A., Sannino, G., García-Lafuente, J., Carillo, A., & Criado-Aldeanueva, F. (2009). Transport estimates at the western section of the Strait of Gibraltar: A combined experimental and numerical modeling study. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *114*(6), 1–15. <https://doi.org/10.1029/2008JC005023>
- Sarhan, T., García-Lafuente, J., Vargas, M., Vargas, J. M., & Plaza, F. (2000). Upwelling mechanisms in the northwestern Alboran Sea. *Journal of Marine Systems*, 317–331.
- Soto-Navarro, J., Lorente, P., Alvarez, E., Sánchez-Garrido, J. C., & García-Lafuente, J. (2016). Surface circulation at the Strait of Gibraltar: A combined HF radar and high resolution model study. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *121*, 2016–2034. <https://doi.org/10.1038/175238c0>
- Sunda, W. G. (1989). Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Biological Oceanography*, *6*(5–6), 411–442.
- Tejedor, L., Izquierdo, A., Kagan, B. a., & Sein, D. V. (1999). Simulation of the semidiurnal tides in the Strait of Gibraltar. *Journal of Geophysical Research*, *104*(C6), 13541. <https://doi.org/10.1029/1998JC900102>
- Tovar-Sánchez, A. (2012). Sampling approaches for trace element determination in seawater. *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, *1*, 317–334. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00017-X>
- Tovar-Sánchez, A., Arrieta, J. M., Duarte, C. M., & Sañudo-Wilhelmy, S. A. (2014). Spatial gradients in trace metal concentrations in the surface microlayer of the Mediterranean Sea. *Frontiers in Marine Science*, *1*(DEC). <https://doi.org/10.3389/fmars.2014.00079>
- Tovar-Sánchez, A., Duarte, C. M., Alonso, J. C., Lacorte, S., Tauler, R., & Galban-Malagón, C. (2010). Impacts of metals and nutrients released from melting multiyear Arctic sea ice. *Journal of Geophysical Research C: Oceans*, *115*(7). <https://doi.org/10.1029/2009JC005685>
- Tovar-Sánchez, A., González-Ortegón, E., & Duarte, C. M. (2018). Trace metal

- partitioning in the top meter of the ocean. *Science of the Total Environment*, 652(October), 907–914. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.315>
- Twining, B. S., & Baines, S. B. (2013). The trace metal composition of marine phytoplankton. *Annual Review of Marine Science*, 5, 191–215. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121211-172322>
- Van Geen, A., Boyle, E. A., & Moore, W. S. (1991). Trace metal enrichments in waters of the Gulf of Cadiz, Spain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(8), 2173–2191. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90095-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90095-M)
- Vargas-Yáñez, M., Plaza, F., García-Lafuente, J., Sarhan, T., Vargas, J. M., & Vélez-Belchi, P. (2002). About the seasonal variability of the Alboran Sea circulation. *Journal of Marine Systems*, 35, 229–248. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(02\)00128-8](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(02)00128-8)
- Vázquez, A., Stashchuk, N., Vlasenko, V., Bruno, M., Izquierdo, A., Gallacher, P. C., & Violette, L. (2006). Evidence of multimodal structure of the baroclinic tide in the Strait of Gibraltar. *Geophysical Research Letters*, 33, 2–7. <https://doi.org/10.1029/2006GL026806>
- Vazquez-Cuervo, J., Font, J., & Martinez-Benjamin, J. J. (1996). Observations on the Circulation in the Alboran Sea Using ERS1 Altimetry and Sea Surface Temperature Data. *Journal of Physical Oceanography*, 26, 1426–1439
- Vélez-Belchí, P., Vargas-Yáñez, M., & Tintoré, J. (2005). Observation of a western Alborán gyre migration event. *Progress in Oceanography*, 66(2–4), 190–210. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2004.09.006>
- Whitfield, M. (2001). Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean. In *Advances in Marine Biology* (Vol. 41, Issue C). [https://doi.org/10.1016/S0065-2881\(01\)41002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2881(01)41002-9)
- Wong, C. S. (1983). *Trace Metal in Sea Water* (C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, & E. D. Goldberg (eds.)).